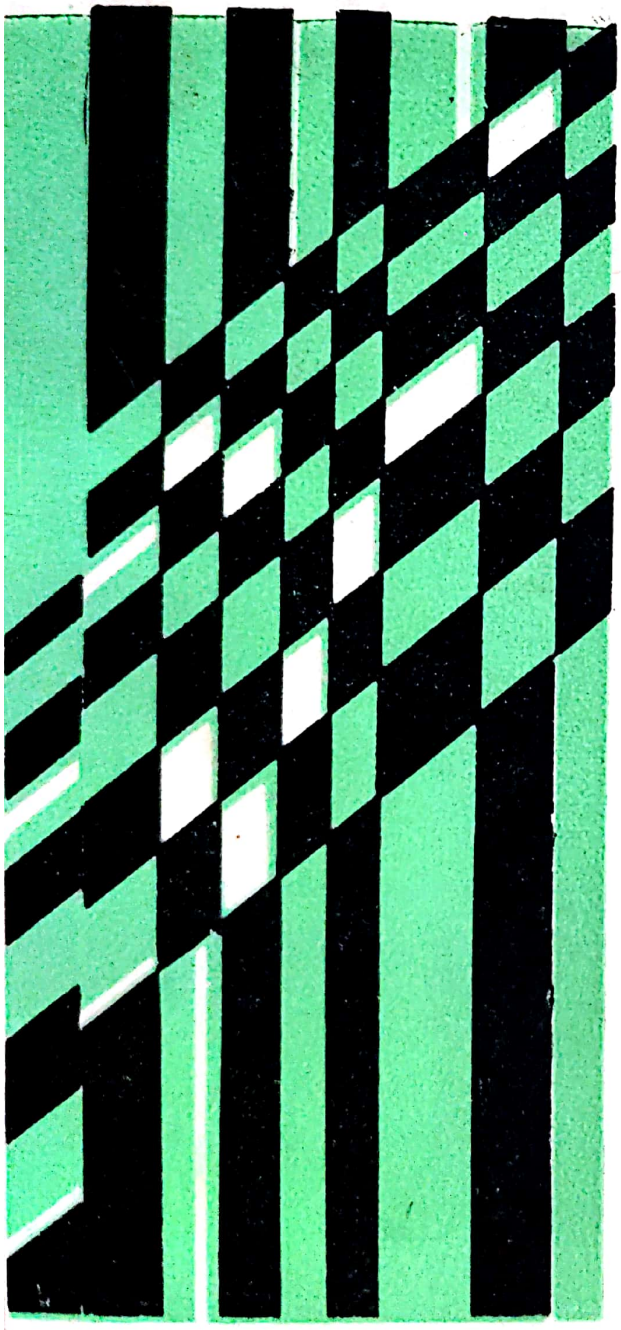
VRABIE MIHAIL

SERIA
INGINERIA
CHIMICĂ



Valeriu Mărcriș

BENZEN, TOLUEN, XILENI ȘI DERIVAȚI INDUSTRIALI

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Copyright © 1992, Editura Tehnică
Toate drepturile asupra acestei ediții sînt rezervate editurii.

Adresa: EDITURA TEHNICĂ
Piața Presei Libere 1
33 București, România
cod 79738

Redactor ing. MARIANA CHEPTEA
Tehnoredactor V. E. UNGUREANU
Coperta SIMONA DUMITRESCU

Bun de tipar 9.09—1992 Coli de tipar 27,25
CZ 661.71
ISBN 973—31—0441—8

S.C. Universul S.A.—c. 303

Scanned with OKEN Scanner

Ing. VALERIU MĂCRIȘ

BENZEN, TOLUEN, XILENI ȘI DERIVAȚI INDUSTRIALI

Seria „Ingineria chimică"

EDITURA TEHNICĂ
București — 1992

Scanned with OKEN Scanner

The present work makes a critical analysis of various possibilities to produce individual C_6—C_8 aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes and ethilbenzene, respectively) and also the main derivatives of these hydrocarbons.

The first part of the work reviews the catalytic reforming and steam cracking processes, regarding the specific aspects and conditions to obtain more C_6—C_8 aromatic hydrocarbons. There are analysed ,,in extenso'' pyrolisis gasoline hidrogenation, separation of C_6—C_8 aromatic hydrocarbons from the aromatic concentrates resulting in the above processes and also separation of individual aromatics from the C_8-cut. There are also analysed in detail the processes for conversion of aromatic hydrocarbons (hydrodealkylation, transalkylation of the toluene, xylene isomerisation). There are given the possible routes to optimise aromatics BTX production.

The second part is dealing with the direct derivatives of the benzene (chlorbenzene, hexachlorcyclohexane, benzen sulphonic acid, nitrobenzene, cyclohexane, maleic anhydride, diphenil, antrachinone, ethilbenzene, cumene), toluene (nitrotoluene, benzyl chloride) and xylenes (phtalic anhydride, dimethilterephtalate),

The analysis of the processes for producing these main derivatives takes in consideration : kine tics and thermodynamics of the reactions, reaction mechanism, catalysts, comparison of various technologies, process variables, material and thermal balance for each process stage (with numerical examples), specific equipment, product specification, danger, uses.

The book is of interest to process design and operating engineers from the petrochemical and refinery fields. It may also be usefull for students.

Prefața

Hidrocarburile aromatice din seria BTX (benzen, toluen, xileni și respectiv etilbenzen) reprezintă, alături de etilenă, propilenă și hidrocarburi C_4, principalele materii prime pentru industria petrochimică. Pornind de la aceste hidrocarburi se obțin o serie de derivați direcți ca: anhidridă maleică, ciclohexan, nitrobenzen, hexaclorciclohexan, clorbenzen, acid benzensulfonic, antrachinonă, difenil, etilbenzen, cumen, acid benzoic, nitrotoluen, clorură de benzil, anhidridă ftalică, dimetiltereftalat, derivați ce stau la baza unor produse finite din seria: polimerilor, fibrelor sintetice, spumelor poliuretanice, detergenților, plastifianților, coloranților, insecticidelor etc.

Hidrocarburile din seria BTX provin din trei procese și anume: distilarea uscată a cărbunilor, reformare catalitică a benzinei și piroliza hidrocarburilor. Instalații de producere a hidrocarburilor aromatice și a derivaților acestora intră în profilul tuturor rafinăriilor și uzinelor petrochimice și chimice. Interesul tot mai crescut pentru chimizarea hidrocarburilor aromatice din seria BTX rezultă din ritmul de creștere a producției acestor hidrocarburi. Pe plan mondial s-au realizat rafinării al căror scop principal este maximizarea producției de hidrocarburi aromatice. Pentru creșterea producției de benzen — principalul component din seria BTX — s-au dezvoltat procedee de desalchilare a toluenului (detol) sau chiar a fracției globale de aromate ce rezultă la piroliza benzinei (pirotol). De asemenea, în vederea creșterii disponibilului de o- *și* p-*xilen — produse de mare importanță pentru obținerea de plastifianți și fibre sintetice — s-au dezvoltat procese de izomerizare a* m-*xilenului.*

Prezenta lucrare își propune tratarea proceselor care conduc la obținerea hidrocarburilor aromatice individuale din seria BTX, precum și la cei mai importanți derivați industriali ai acestor hidrocarburi. Capitolele 1—5 sînt consacrate proceselor de obținere și separare a hidrocarburilor aromatice din concentratele aromatice rezultate din procesele primare și de conversie a unor hidrocarburi aromatice cu utilizare restrînsă. Se face o analiză complexă a acestor procese privind: termodinamica și cinetica reacțiilor, catalizatori, variabilele procesului, comparația critică a procedeelor utilizate, utilaje specifice, alegerea materialelor, caracteristicile fizice ale produselor, depozitare, transport și utilizarea acestora. Se prezintă în final scheme de optimizare a producției de aromate din seria BTX.

În capitolele 8—10 se tratează pe larg derivații direcți ai hidrocarburilor aromatice din seria BTX. Sînt prezentate alternativele de fabricare a produsului respectiv, făcîndu-se o analiză critică asupra procedeelor și tehnologiilor utilizate privind consumul de materii prime și utilități, puritatea produsului, cantitatea de produse secundare, probleme de coroziune și materiale

Scanned with OKEN Scanner

de confecție a echipamentelor, poluarea mediului, investiții și preț de cost. Pentru procedeele cu aplicabilitate industrială se face o descriere a tehnologiei, chimismului și mecanismului de reacție și a variabilelor de proses. Se arată modul de elaborare a bilanțului material și termic pentru fazele principale. Pornind de la anumite ipoteze de calcul se dă un exemplu numeric de calcul al bilanțului material luînd ca bază 100 kg produs (sau 100 kmol). Se prezintă apoi specificația produsului, metodele de analiză utilizate în fabricație, modul de depozitare și transport, pericole de toxicitate și incendiu și utilizările multiple. Derivații din generațiile următoare sînt tratați pe scurt, numai în ceea ce privește alternative de producere, condiții de reacție și utilizări.

Lucrarea are un pronunțat caracter inginerese, ea cuprinzînd elementele necesare întocmirii unui proiect tehnologic. Schema tehnologică, bilanțul material și termic pe faze de fabricație reprezintă etapa principală și decisivă în elaborarea proiectului. În fapt, există un dialog permanent între schema tehnologică și bilanțul de materiale. Rezultatele bilanțului material arată ce completări se cer a fi efectuate în schema tehnologică, iar aceasta la rîndul ei determină completarea bilanțului pentru noile faze tehnologice introduse în schemă. De întocmirea corectă a bilanțului depinde, în ultima instanță, eficiența procesului și costurile de investiții. Etapa următoare de dimensionare a echipamentelor din schema tehnologică, se bazează pe datele din bilanț și reprezintă o chestiune de rutină, cu excepția reactorului care reclamă o dimensionare specială.

Tratarea bilanțului material s-a căutat a fi simplă, urmărind sensul chimic sau fizic al proceselor. Astfel tratat, bilanțul material reprezintă o simulare a procesului așa cum se petrece el în practica industrială.

Analiza critică a procedeelor s-a făcut în contextul în care inginerul de proces este pus să aleagă o anumită tehnologie pentru obținerea produsului ținînd seama de toate aspectele tehnice și economice, de conjunctura mondială și condițiile locale.

Lucrarea se adresează în special inginerilor de proces din proiectare și industrie, care-și desfășoară activitatea în rafinării, uzine petrochimice și chimice, putînd servi drept instrument de lucru în elaborarea proiectelor tehnologice ale diferitelor fabricații ce pornesc de la hidrocarburi aromatice. Ea poate fi utilizată de studenții facultăților cu profil petrochimic și chimic pentru elaborarea proiectelor de an și de diplomă.

Aduc mulțumiri conducerilor Societăților Petrobrazi, Petromidia, Petrotel și Arpechim și în mod special d-lui Gh. Braniște pentru sprijinul acordat apariției acestei lucrări.

AUTORUL

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINSUL

1. SURSE DE HIDROCARBURI AROMATICE DIN SERIA BTX 11

1.1. Distilarea cărbunilor 13

1.2. Reformarea catalitică a benzinelor 16

1.2.1. Chimismul reacţiilor. Consideraţii termodinamice şi cinetice 17
1.2.2. Catalizatori de reformare . . 20
1.2.3. Procedee şi tehnologii de reformare 23
1.2.4. Variabile de proces 28
1.2.5. Performanţe, comparaţia procedeelor 30

1.3. Piroliza hidrocarburilor 32

1.3.1. Chimismul, termodinamica şi cinetica reacţiilor 34
1.3.2. Variabile de proces 37
1.3.3. Severitatea de cracare . . . 43
1.3.4. Influenţa materiei prime . . 48
1.3.5. Tehnologii utilizate 50
1.3.6. Construcţia reactorului de piroliză 56
1.3.7. Sisteme de separare a gazelor. Privire critică 58
1.3.8. Date economice 60

1.4. Pretratarea benzinei de piroliză . . 63

1.4.1. Hidrogenare rece 64
1.4.2. Hidrogenarea treptei a doua 67
1.4.3. Metanizarea hidrogenului . . 68
1.4.4. Calculul bilanţului material 69
1.4.5. Bilanţ termic 77
Bibliografie 78

2. SEPARAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN FRACŢIA BTX . . . 80

2.1. Fracţionare 80

2.1.1. Separarea prin fracţionare a amestecului BTX după îndepărtarea nearomatelor . . . 82
2.1.2. Calculul bilanţului material . 83

2.2. Fracţionare azeotropă 84

2.3. Fracţionare extractivă 85

2.4. Extracţie lichid-lichid 89

2.4.1. Procedeul Udex 93
2.4.2. Procedeul Sulfolan 94
2.4.3. Procedeul Arosolvan 96
2.4.4. Procedeul I.F.P. 99
2.4.5. Procedeul Formex 100
2.4.6. Procedeul Morphylane . . . 101
2.4.7. Alte procedee de extracţie . . 102
2.4.8. Privire critică asupra procedeelor 102
2.4.9. Calculul bilanţului material 105
Bibliografie 108

3. SEPARAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN FRACŢIA C_8 . . . 110

3.1. Separarea etilbenzenului 111

3.2. Separarea o-xilenului 113

3.3. Separarea p-xilenului 114

3.3.1. Separarea prin cristalizare . . 115
3.3.2. Adsorbţia selectivă 121
3.3.3. Privire critică asupra procedeelor 128
3.3.4. Calculul bilanţului material . . 129

3.4. Separarea *m*-Xilenului 132
Bibliografie 134

4. CONVERSIA HIDROCARBURILOR DIN SERIA BTX 136

4.1. Disproporţionarea şi transalchilizarea toluenului 136

4.1.1. Procedeul LTD 137
4.1.2. Procedeul Tatoray 139
4.1.3. Procedeul ARCO 140
4.1.4. Privire critică asupra procedeelor 140

4.2. Hidrodesalchilarea toluenului . . 142

4.2.1 Procedee catalitice 143
4.2.2. Procedee termice 149
4.2.3. Purificarea hidrogenului . . 151

Scanned with OKEN Scanner

4.2.4. Privire critică asupra procedeelor 152
4.2.5. Variabile de proces 154
4.2.6 .Calculul bilanţului material . 156

4.3. Izomerizarea xilenilor 165

4.3.1. Procedee în fază lichidă . .166
4.3.2 Procedee în fază gazoasă . .168
4.3.3. Comparaţia procedeelor . .173
Bibliografie 174

5. SCHEME DE OPTIMIZARE A PRODUCŢIEI DE AROMATE BTX 176
Bibliografie 181

6. SPECIFICAŢIA PRODUSELOR BTX. CARACTERISTICI FIZICE 182
Bibliografia 187

7. DEPOZITARE. PERICOLE. TOXICITATE 188
Bibliografie 190

8. DERIVAŢII BENZENULUI 192

8.1. Clorbenzen. Policlorbenzen . . .193

8.1.1. Cinetica reacţiilor. Catalizatori 193
8.1.2. Procedee de fabricaţie . . .196
8.1.3. Calculul bilanţului material şi termic 199
8.1.4. Diclorbenzen 205
8.1.5. Clorbenzeni superiori 206
8.1.6. Caracteristici fizice 208
8.1.7. Specificaţia produsului. Utilizări 211
8.1.8. Toxicitate, pericole 211
8.1.9. Derivaţi ai clorbenzenului . .212
Bibliografie 213

8.2. Hexacloreiclohexan. Lindan . .214

8.2.1 .Condiţii de reacţie. Mecanism215
8.2.2. Procedee de fabricaţie . . .216
8.2.3. Calculul bilanţului material şi termic 220
8.2.4. Caracteristici fizice. Metode de analiză 226
8.2.5. Utilizări. Toxicitate 228
Bibliografie 229

8.3. Acid benzensulfonic 229

8.3.1. Cinetica de reacţie, termodinamică, mecanism 230
8.3.2. Procedee de fabricaţie . . 2 33
8.3.3. Purificarea acidului benzensulfonic. Specificaţie. Analize 236
8.3.4. Caracteristici fizice. Utilizări237
8.3.5. Derivaţi ai acidului benzensulfonic 237
Bibliografie 240

8.4. Nitrobenzen 241

8.4.1. Agenţi de nitrare 241
8.4.2. Termodinamică, cinetică şi mecanism de reacţie 243
8.4.3. Variabilele procesului . . .246
8.4.4. Procedee de fabricare 248
8.4.5. Dinitrobenzen 250
8.4.6. Caracteristici fizice 251
8.4.7. Pericole. Măsuri. Toxicitate 252
8.4.8. Derivaţi ai nitrobenzenului253
Bibliografie 256

8.5. Ciclohexan 257

8.5.1. Procedee de fabricare 258
8.5.2. Privire critică asupra tehnologiilor utilizate 262
8.5.3. Separare din fracţii petroliere263
8.5.4. Catalizatori de hidrogenare. .264
8.5.5. Calculul bilanţului material .265
8.5.6. Specificaţia produsului. Metode de analiză 270
8.5.7. Caracteristici fizice 271
8.5.8. Consideraţii toxicologice . . .272
8.5.9. Derivaţi ai ciclohexanului .273
Bibliografige 275

8.6. Anhidrida maleică 276

8.6.1. Procedee de fabricare 276
8.6.2. Recuperarea din soluţiile de spălare a gazelor reziduale de la fabricarea anhidridei ftalice280
8.6.3. Privire critică asupra procedeelor de fabricare 281
8.6.4. Variabilele procesului 286
8.6.5. Termodinamica şi cinetica reacţiilor. Catalizatori . . . 288
8.6.6. Calculul bilanţului material 289
8.6.7. Specificaţia produsului. Depozitare, transport . . . 293
8.6.8. Caracteristici fizice. Utilizări294
8.6.9. Probleme toxicologice . . .295
8.6.10.Derivaţi ai anhidridei maleice296
Bibliografie 298

8.7. Difenil 299

8.7.1. Procedee de fabricaţie . . .299
8.7.2. Separarea difenilului de la dezalchilarea toluenului . 300
8.7.3. Caracteristici fizice. Utilizări301
8.7.4. Terfenil 302
Bibliografie 303

8.8. Antrachinona 303

8.8.1. Procedee de fabricaţie . . 304
8.8.2. Comparaţia procedeelor . 307
8.8.3. Specificaţia produsului. Caracteristici fizice 308
8.8.4. Consideraţii toxicologice. Utilizări 309

Scanned with OKEN Scanner

8.8.5. Derivaţi ai antrachinonei . .309
Bibliografie 311

8.9. Etilbenzen. Stiren 312

8.9.1. Mecanism de reacţie. Catalizatori 312
8.9.2. Procedee de fabricare . . .314
8.9.3. Comparaţia procedeelor . 328
8.9.4. Dietilbenzen. Polialchilbenzeni 320
8.9.5. Dehidrogenarea etilbenzenului la stiren 322
8.9.6. Condiţii de reacţie. Catalizatori de dehidrogenare . 325
8.9.7. Tipuri de reactoare de dehidrogenare 327
8.9.8. Purificarea stirenului . .328
8.9.9. Alte procedee de fabricare a stirenului 330
8.9.10. Calculul bilanţului material 331
8.9.11. Caracteristici fizice ale produselor 338
8.9.12. Specificaţia produselor. Metode de analiză 339
8.9.13. Pericole. Toxicitate. Măsuri340
8.9.14. Derivaţi ai etilbenzenului şi stirenului 341
Bibliografie 342

8.10. Cumen 343

8.10.1. Procedee de fabricare . . .343
8.10.2. Catalizatori. Variabilele procesului 346
8.10.3. Produse secundare . . . 347
8.10.4. Calculul bilanţului material şi termic 348
8.10.5. Specificaţia produsului. Caracteristici fizice 348
8.10.6. Pericole. Toxicitate . . .349
8.10.7. Derivaţi ai cumenului . . .350
Bibliografie 358

9. DERIVAŢII TOLUENULUI 359

9.1. Acid benzoic 360

9.1.1. Procedee de fabricare . . .360
9.1.2. Catalizatori de oxidare . . .363
9.1.3. Calitatea produsului. Utilizări 364
9.1.4. Derivaţi ai acidului benzoic .365
Bibliografie 366

9.2. Nitrotoluen 366

9.2.1. Procedee de fabricare . . .366
9.2.2. Dinitrotoluen 368
9.2.3. Caracteristici fizice. Toxicitate. Utilizări 368
9.2.4. Derivaţi ai nitrotoluenului 370
Bibliografie 371

9.3. Clorura de benzil 372

9.3.1. Condiţii de reacţie 372
9.3.2. Procedee de fabricare . . .373
9.3.3. Clorură de benziliden. Feniltriclormetan 374
9.3.4. Caracteristici fizice. Utilizări 375
9.3.5. Specificaţia produselor. Depozitare. Pericole 376
9.3.6. Derivaţi ai clorurii de benzil şi benziliden 377
Bibliografie 378

10. DERIVAŢII XILENILOR 379

10.1. Anhidrida ftalică 379

10.1.1. Materii prime 380
10.1.2. Catalizatori de oxidare . .381
10.1.3. Produse secundare. Mecanism de reacţie 382
10.1.4. Procedee de fabricare . . .383
10.1.5. Privire critică asupra procedeelor 386
10.1.6. Variabilele procesului . . .389
10.1.7. Purificare anhidridei ftalice brute 390
10.1.8. Tipuri de reactoare de oxidare392
10.1.9. Calculul bilanţului material şi termic 392
10.1.10. Proprietăţi fizice. Pericole. Toxicitate 398
10.1.11. Specificaţia produsului. Depozitare. Utilizări . . . 399
10.1.12. Derivaţi ai anhidridei ftalice 400
Bibliografie 400

10.2. Dimetiltereftalat. Acid tereftalic . . .401

10.2.1. Consideraţii cinetice. Mecanism. Catalizatori de oxidare 401
10.2.2. Procedee de fabricare . . .404
10.2.3. Privire critică asupra procedeelor 410
10.2.4. Variabilele procesului . . .413
10.2.5. Calculul bilanţului material şi termic 415
10.2.6. Proprietăţi fizice. Toxicitate433
10.2.7. Specificaţia produsului. Utilizări 435
Bibliografie 436

Scanned with OKEN Scanner

1. SURSE DE HIDROCARBURI AROMATICE DIN SERIA BTX

Hidrocarburile aromatice cu cea mai mare importanţă industrială sînt cele din seria C_6—C_8 respectiv : benzen, toluen, etilbenzen şi xileni. Sursele de obţinere a acestor hidrocarburi sînt combustibilii fosili — cărbunele şi ţiţeiul. Pînă la jumătatea secolului 20, hidrocarburile aromatice din seria BTX s-au obţinut aproape exclusiv din produsele secundare lichide de la cocsificarea cărbunilor. Producţia acestor hidrocarburi aromatice era deci strîns legată de producţia de cocs, resectiv de producţia de oţeluri, unde se utiliza cocsul produs. Instalaţiile de recuperare a hidrocarburilor aromatice din fracţiunile lichide de la cocsificarea cărbunilor erau amplasate în apropierea industriilor cocso-chimice. Producţia de aromate BTX reprezenta circa 1,8% faţă de cantitatea de cocs obţinută, dar era suficientă pentru acoperirea cerinţelor industriei chimice.

În a doua jumătate a secolului 20 hidrocarburile aromatice din seria BTX, cerute în cantităţi tot mai mari pentru fabricarea detergenţilor şi maselor plastice, au început să fie produse din fracţiuni petroliere. Cantitatea de benzen şi homologi prezentă în aceste fracţiuni este însă mică şi o separare a lor în stare pură este neeconomică. În schimb, dacă concentraţia aromatelor din fracţiile petroliere poate fi mărită, producerea lor pe această cale este atractivă. S-au dezvoltat în acest scop procese de prelucrare secundară, ca hidroformare sau reformare, în care se obţin fracţii înguste, concentrate în aromate, din care acestea se pot separa prin distilare extractivă, adsorbţie sau extracţie cu solvenţi. Cum însă raportul dintre diferitele aromate din seria BTX nu corespundea cerinţelor pieţii, benzenul şi mai apoi xilenii găsindu-şi o mai largă aplicare industrială decît toluenul, au fost elaborate procese ca : hidrodezalchilare, transalchilare sau izomerizare, în care unele aromate fără o utilizare totală au putut fi transformate în alte aromate cerute de piaţă. În acest fel a apărut procesul de dezalchilare a toluenului (sau a fracţiei BTX globale) în benzen, transalchilarea sau dismutarea toluenului în benzen şi xileni în proporţii ce pot fi ajustate, izomerizarea *m*-xilenului şi a etilbenzenului în *o*- şi *p*-xilen.

Dezvoltarea industriei petrochimice bazată pe etilenă şi propilenă prin piroliza hidrocarburilor a constituit o sursă suplimentară de aromate din seria BTX. În procesul de piroliză, pe lîngă olefinele C_2 şi C_3 şi hidrocarburi din seria C_4, se obţin cantităţi însemnate de benzină de piroliză, fracţiuni concentrate în hidrocarburi aromatice, ca urmare a reacţiilor de aromatizare ce însoţesc reacţiile de descompunere termică. Din aceste fracţiuni

Scanned with OKEN Scanner

de benzină se pot separa hidrocarburile aromatice în stare pură, prin extracție cu solvenți și apoi fracționare.

În tabelul 1.1 se prezintă sursele de hidrocarburi aromatice BTX în procente, pe perioada 1970—1985 în țările capitaliste [1, 2], iar în tabelul 1.2 sursele de benzen — cea mai importantă dintre aromatele BTX — în perioada 1971—1984 [3].

Tabelul 1.1. **Surse de hidrocarburi aromatice în țările capitaliste**

Țara / Sursa	Statele Unite		Europa de Vest		Japonia	
	1970	1985	1970	1985	1970	1985
Distilarea cărbunilor	9	2	—	8	—	5
Reformare catalitică	81	87	—	43	—	48
Piroliza hidrocarburilor	10	11	—	49	—	47
Total :	100	100		100		100

Tabelul 1.2. **Surse de benzen în țările capitaliste**

Țara / Sursa	Statele Unite		Europa de Vest		Japonia	
	1971	1984	1971	1984	1971	1984
Distilarea cărbunilor	8	6	24	14	20	17
Reformare catalitică	75	70	33	38	20	17
Piroliza hidrocarburilor	17	24	43	48	60	66
Total	100	100	100	100	100	100

Se observă că în Europa și Japonia sursa principală de obținere a aromatelor (inclusiv a benzenului) o reprezintă benzina de la piroliza hidrocarburilor, pe cînd în SUA sursa principală este reformatul. Aceasta se explică prin faptul că în SUA etilena se produce în special prin piroliza etanului, propanului și butanului, în care caz nu se obține benzină de piroliză sau cantitatea rezultată este foarte mică în comparație cu piroliza benzinei ce se practică în Europa de Vest și Japonia. Cantitatea de aromate (inclusiv benzenul) ce se obține de la cocsificarea cărbunilor a scăzut permanent.

În România, în 1989, circa 15% din producția de benzen s-a produs prin distilarea cărbunilor, 35% de la reformarea catalitică și 50% la piroliza hidrocarburilor. În următorii ani va crește puțin producția de aromate din benzina de piroliză, ca urmare a intrării în funcțiune de noi instalații de piroliză.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetări recente au demonstrat posibilitatea obținerii de hidrocarburi aromatice din seria BTX, printr-un procedeu continuu de aromatizare a propanului și butanilor (*n*-butan și *i*-butan). Procedeul elaborat de *B.P.* și *U.O.P.* este prezentat sub denumirea de Cyclar [51]. Se utilizează un catalizator selectiv care este regenerat continuu după tehnologia de regenerare utilizată la reformarea catalitică. Reacția are loc într-o serie de reactoare suprapuse prin care circulă catalizatorul de sus în jos. Catalizatorul uzat din reactor este trimis într-un regenerator, de unde catalizatorul regenerat se reîntoarce în partea superioară a reactorului. Se poate utiliza, drept alimentare, fie propan, fie amestec de butani. Efluentul de la reactor este separat apoi într-un produs lichid — amestec de aromate, gaze combustibile, hidrogen de înaltă puritate și produs neconvertit, care se recirculă în amestec cu alimentarea proaspătă. Recuperarea hidrogenului se face prin refrigerație convențională sau prin adsorbție.

Se obțin următoarele randamente :

Alimentare	Propan	Butan
Produse, % gr. :		
Benzen	19,3	18,0
Toluen	26,6	28,9
Etilbenzen și xileni	11,1	13,4
Aromate C_9	6,6	7,2
Hidrogen	6,0	5,5
Gaze combustibile	30,4	27,0
Total :	100,0	100,0

Se observă că produsul de reacție nu conține nearomate. Se obține o cantitate apreciabilă de hidrogen. Prin simplă fracționare a produsului lichid se poate obține benzen cu punct de solidificare 5,40°C.

Acest procedeu care reprezintă o nouă sursă de hidrocarburi aromatice din petrol se află deocamdată în fază experimentală.

1.1. DISTILAREA CĂRBUNILOR

Lichidul (uleiul ușor) recuperat din gazele de cocsificare a cărbunilor reprezintă o sursă de hidrocarburi aromatice. În tabelul 1.3 se prezintă compoziția acestui ulei în funcție de tipul instalației de cocsificare (cu camere verticale, retorte orizontale sau cuptoare de cocsificare) [4]. Tipurile de cărbune conduc, de asemenea, la compoziții diferite ale uleiului.

Se observă că la temperaturi mai ridicate se obțin cantități mai mari de hidrocarburi aromatice, în special benzen și cantități mai mici de parafine, naftene și olefine. Uleiul ușor recuperat din gazele de cocserie conține însă compuși cu sulf, în special disulfură de carbon, tiofen și în cantități mai mici piridină, fenol, cumaronă etc. De aceea el trebuie supus unei operații de rafinare în vederea obținerii aromatelor pure.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.3. **Compoziţia fracţiunii de ulei uşor de la cocsificarea cărbunilor [% gr]**

Hidrocarburi	Camere verticale	Retorte	Cuptoare
Aromate, total din care :	75,57	83,97	90,81
— benzen	45,47	68,39	72,38
— toluen	18,93	11,62	13,47
— etilbenzen	0,47	0,17	0,18
— xileni	7,71	2,53	2,92
— alte aromate	2,99	1,26	1,86
Parafine	2,67	1,09	0,42
Naftene	2,74	0,98	0,23
Olefine	1,80	2,67	0,24
Aromate nesaturate	3,47	1,81	3,39

În figura 1.1 se prezintă schema simplificată de recuperare a uleiului uşor din gazele de cocserie. Gazele comprimate şi răcite sînt introduse într-o coloană unde are loc absorbţia într-un solvent. Drept solvent se foloseşte un distilat petrolier cu interval de fierbere 300—350°C sau ulei de creuzot. Coloana este prevăzută cu umplutură din grătare de lemn sau strujitură de fier. Există şi coloane fără umplutură în care uleiul de absorbţie este pulverizat prin duze. Avantajul acestui sistem este că se evită posibilitatea înfundărilor ca urmare a depunerilor de polimeri, datorită reacţiilor de polimerizare a unor produse conţinute în gaze. Cantitatea de ulei de absorbţie reprezintă 2,40—2,85 l/m³ de gaz, iar temperatura uleiului este de aproximativ 25°C. În unele instalaţii uleiul uşor din gaze este recuperat prin adsorbţie pe solide.

Aromatele absorbite în uleiul de absorbţie sînt stripate cu abur într-o coloană, după ce în prealabil uleiul este încălzit cu produsul de vîrf al coloanei de stripare şi în final cu abur pînă la 120—130°C. Cantitatea de abur reprezintă 0,05—0,06 kg/l de ulei. Aburul şi vaporii stripaţi sînt condensaţi, iar lichidul obţinut se separă în 2 straturi. Uneori înainte de condensare se interpune o coloană de fracţionare în care se îndepărtează

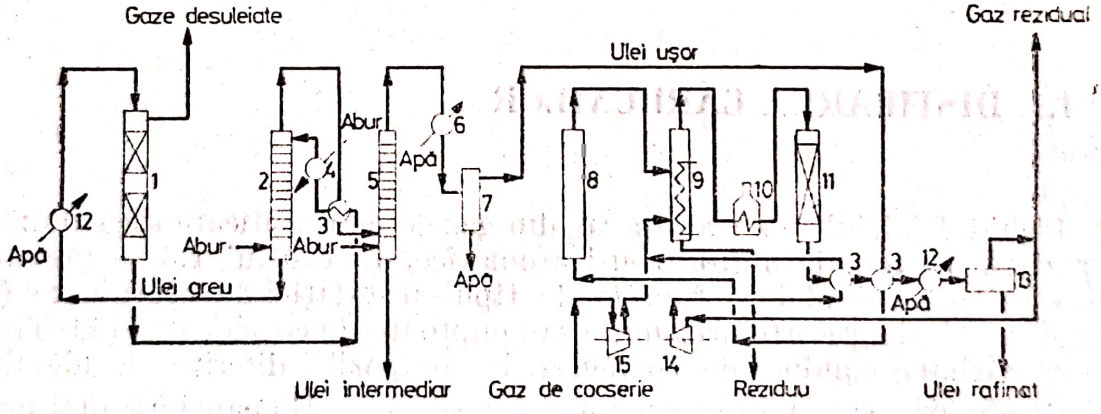


Fig. 1.1. Recuperarea uleiului uşor din gazul de cocserie şi rafinarea acestuia prin hidrogenare sub presiune (proc. BASF—Scholven):

1 — turn de absorbţie; *2* — coloană de stripare; *3* — schimbător de căldură; *4* — preîncălzitor; *5* — coloană de distilare ulei uşor; *6* — condensator; *7* — separator de faze; *8* — cameră de polimerizare; *9* — evaporator; *10* — supraîncălzitor; *11* — reactor de hidrogenare; *12* — răcitor; *13* — separator de produse; *14* — comperesor gaz reciclu; *15* — compresor gaz de cocserie.

Scanned with OKEN Scanner

în bază produşii cu punct de fierbere ridicat, produsul de vîrf fiind format în principal din benzen, toluen şi xileni.

Uleiul uşor (benzen brut) astfel obţinut este supus unei rafinări. Pînă prin anii 1950 rafinarea se făcea prin spălare cu acid sulfuric şi neutralizare cu soluţie de hidroxid de sodiu. Acest procedeu conducea nu numai la pierderi de ulei uşor de 4—6%, dar şi la formarea de eter acid. Totodată rezultau cantităţi mari de leşie uzată. De aceea, el a fost înlocuit cu procedeul de hidrodesulfurare în care benzenul brut este rafinat prin tratare cu hidrogen în prezenţă de catalizatori de molibden sau cobalt-molibden. În acest *procedeu* de hidrogenare sub presiune elaborat de *BASF/Scholven*, uleiul uşor este hidrogenat în fază gazoasă la temperaturi de 300—360°C. Se utilizează hidrogen sau gaz de cocserie în circuit închis, presiunea parţială a hidrogenului trebuind să fie peste 20 bar. Prin această hidrogenare a uleiului uşor se îndepărtează compuşii cu sulf, oxigen şi azot conform reacţiilor :

$$C_4H_4S + 4\,H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S \qquad (1.1)$$

$$C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O \qquad (1.2)$$

$$C_5H_5N + 5\,H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3 \qquad (1.3)$$

precum şi compuşii nesaturaţi.

Întrucît unii compuşi polimerizabili din ulei (circa 0,5% gr) ar putea conduce la înfundări în timpul încălzirii sau evaporării, uleiul este trecut mai întîi printr-o cameră de polimerizare încălzită la 200°C, unde aceşti compuşi se transformă în produse cu punct de fierbere ridicat. Uneori îndepărtarea acestor compuşi se face supunînd amestecul de benzen brut unei hidrogenări preliminare la circa 200°C cu gaz de cocserie. Din camera de polimerizare uleiul uşor trece într-un evaporator în care se introduce şi gazul recirculat încălzit la 200°C. Compuşii cu punct de fierbere ridicat se extrag ca rezidiu la baza evaporatorului, iar vaporii din vîrf, după o supraîncălzire la 330°C, se introduc în reactorul de hidrogenare unde au loc reacţiile (1.1), (1.2), (1.3). Efluentul din reactor este răcit şi condensat. Din produsul lichid se îndepărtează H_2S şi NH_3 dizolvat. Gazul este recirculat la hidrogenare şi se adaugă gaz proaspăt pentru acoperirea consumului de hidrogen. Hidrocarburile aromatice individuale se obţin apoi din uleiul uşor prin distilare extractivă sau extracţie urmată de fracţionare.

Avantajul acestui procedeu este că se îndepărtează practic complet compuşii cu sulf şi se conservă stirenul care apare sub formă de etilbenzen. În schimb, investiţiile sînt ridicate, ceea ce face ca procedeul să devină economic la capacităţi mai mari de 60.000 t/an. Pentru îndepărtarea compuşilor tiofenici din uleiul brut uşor s-a propus şi o tratare cu clorură de aluminiu sau o tratare cu sodiu sau potasiu elementar [5], dar aceste procedee nu au fost aplicate.

Producerea benzenului pur din uleiul uşor se poate face prin *procedeul Litol* dezvoltat de *Houdry Process and Chemical Co.*, în care hidrocarburile nearomatice sînt descompuse la temperaturi înalte în hidrocarburi gazoase în prezenţă de hidrogen. Se evită astfel operaţia de distilare extractivă sau extracţia cu solvenţi. În acest scop, din uleiul uşor se separă fracţia C_6—C_8 care se vaporizează la presiunea de 60 bar în prezenţa hidrogenului aflat în circuit închis. Gudronul ce conţine produşii polimerizaţi se

Scanned with OKEN Scanner

extrage de la baza evaporatorului ca și în *procedeul BASF/Scholven*. Gazele și vaporii din vîrful evaporatorului intră într-un reactor de hidrogenare preliminară unde compușii polimerizabili, cum este stirenul, sînt hidrogenați. Reacția de hidrogenare totală are loc la 600—630°C. Paralel cu reacțiile de desulfurare și saturare a olefinelor, hidrocarburile parafinice și naftenice sînt descompuse în hidrocarburi gazoase ușoare. De asemenea, o parte din toluen și xileni se dezalchilează, iar partea nedezalchilată se recirculă. În acest fel se obține ca produs principal numai benzen. Pe catalizatorii de hidrogenare preliminară și totală se depune în timp cocs. De aceea ei se regenerează periodic prin arderea cocsului cu aer [6].

1.2. REFORMAREA CATALITICĂ A BENZINELOR

Una dintre sursele petrochimice importante de producere a hidrocarburilor aromatice din seria BTX o reprezintă reformarea catalitică a benzinelor. Acest proces este tratat pe larg în diferite lucrări de specialitate [7]. În prezenta lucrare se vor aminti doar aspectele sale principale și condițiile particulare în vederea obținerii hidrocarburilor aromatice din seria BTX.

Procesul de reformare catalitică este larg utilizat în rafinării în vederea obținerii — pornind de la benzina de distilare primară — a unui carburant cu cifră octanică ridicată. În condiții de operare speciale și utilizînd o fracție de benzină selecționată se pot obține în special hidrocarburi aromatice C_6—C_8 destinate industriei petrochimice.

Compoziția reformatului catalitic variază pe de o parte cu intervalul de fierbere al fracțiunii de benzină utilizată, iar pe de altă parte cu severitatea de operare, care se exprimă ca număr octanic al benzinei obținute. Astfel, la reformarea unei fracții ușoare de benzină se obțin mai multe hidrocarburi aromatice din seria C_6—C_7, pe cînd în cazul unei fracțiuni mai grele de benzină se produc mai multe hidrocarburi din seria C_8—C_{9+}. În ceea ce privește severitatea de operare, odată cu creșterea numărului octanic al benzinei reformate randamentul scade, dar conținutul în hidrocarburi aromatice crește. În tabelul 1.4 se prezintă variația compoziției

Tabelul 1.4. **Variația compoziției reformatului, fracției de aromate și a fracției BTX în funcție de cifra octanică a benzinei [% gr]**

Componenți	Cifra octanică a benzinei								
	95			98			101		
	Reformat	Aromate	BTX	Reformat	Aromate	BTX	Reformat	Aromate	BTX
Benzen	5,5	8,4	10,6	6,6	9,0	11,3	7,8	9,5	11,8
Toluen	19,5	29,9	37,4	22,1	30,0	38,0	25,9	31,6	39,4
Xileni	27,1	41,6	52,0	29,5	40,2	50,7	32,0	39,0	48,8
Aromate C_9	13,1	20,1	—	15,3	20,8	—	16,3	19,9	—
Nearomate C_9	34,8	—	—	26,5	—	—	18,0	—	—

Scanned with OKEN Scanner

reformatului total, a fracției de aromate și a fracției BTX obținute în funcție de severitatea de operare [8].

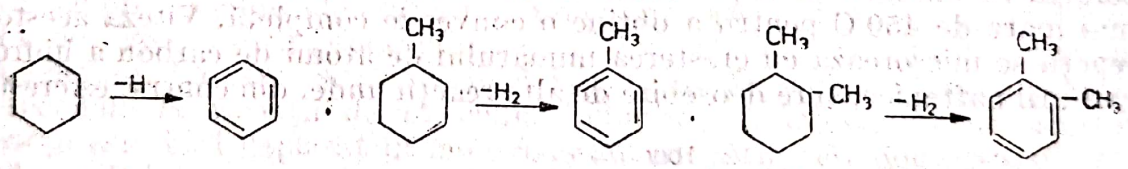
Se observă o creștere considerabilă a conținutului de hidrocarburi aromatice cu creșterea cifrei octanice a benzinei obținute și scăderea conținutului de nearomate, ceea ce ușurează procesul de separare a aromatelor. Benzenul — cea mai importantă hidrocarbură din seria BTX avînd în vedere cantitatea utilizată în scopuri petrochimice — reprezintă numai circa 10% gr. în fracția BTX obținută. Creșterea conținutului de benzen în fracția BTX este puțin influențată de severitatea de reformare.

Aceasta înseamnă că pentru producerea unor cantități mari de benzen este necesară reformarea unor cantități foarte mari de benzină sau apelarea la alte surse de benzen cum este dezalchilarea hidrocarburilor aromatice superioare. Reglementările antipoluante privind carburanții și eliminarea parțială a tetraetilplumbului din carburanți, precum și o mai bună valorificare a fracțiunilor petroliere ca urmare a crizei energetice au condus la accentuarea tendinței de creștere a severității de reformare.

1.2.1. Chimismul reacțiilor. Considerații termodinamice și cinetice

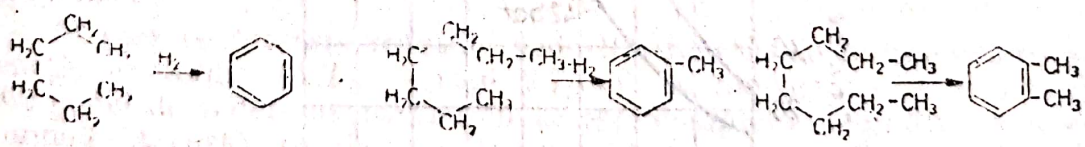
Conținutul de hidrocarburi aromatice din fracțiile de benzină poate fi crescut considerabil prin reacții de: a) dehidrogenare a naftenelor și b) dihidrociclizare a parafinelor și izoparafinelor. În funcție de tipul hidrocarburii se formează benzen, toluen, etilbenzen sau xileni conform reacțiilor:

— Dehidrogenarea naftenelor



(1.4)

— Dehidrociclizarea parafinelor și izoparafinelor



(1.5)

La acestea se adaugă reacțiile de izomerizare a parafinelor la izoparafine și a alchilciclopentanilor la ciclohexan și alchilciclohexani, reacții ce alimentează reacțiile precedente.

Scanned with OKEN Scanner

— Izomerizarea parafinelor și a alchilciclopentanilor

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \qquad (1.6)$$

(1.7)

Totodată au loc o serie de reacții nedorite cum sînt : reacții de hidrocracare a parafinelor și naftenelor, reacții de dezalchilare (demetanare) cu formare de hidrocarburi gazoase și reacții de policondensare cu formare de cocs.

— Hidrocracarea parafinelor și naftenelor

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_3 + CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad (1.8)$$

$$+ H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3 + CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \qquad (1.9)$$

Reacția de dehidrogenare a naftenelor în hidrocarburi aromatice este foarte endotermă ($\Delta H = +32{,}3$ kJ/mol la dehidrogenarea metilciclohexanului). Echilibrul termodinamic este deplasat spre dreapta la temperaturi de circa 500°C. El este favorizat de o presiune parțială scăzută a hidrogenului. În figura 1.2 se prezintă efectul termodinamic al presiunii și temperaturii asupra reacției de dehidrogenare a metilciclohexanului la toluen. Se observă că la presiunea de 21 bar este necesară o temperatură mai mare de 450°C pentru a obține o conversie completă. Viteza acestor reacții se micșorează cu creșterea numărului de atomi de carbon a hidrocarburii naftenice, spre deosebire de alte reacții unde, din contra, ea crește

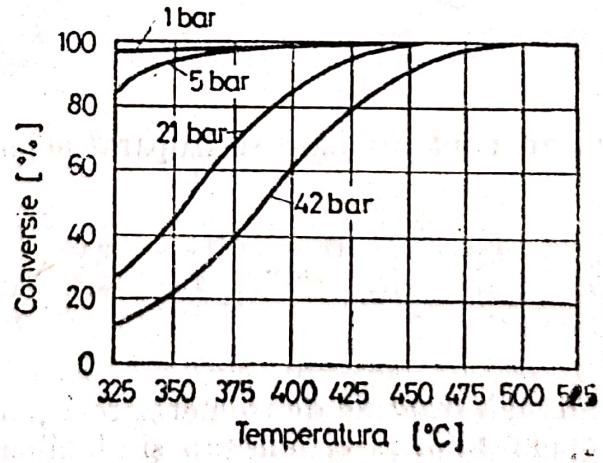


Fig. 1.2. Influența temperaturii și presiunii asupra dehidrogenării metilciclohexanului la toluen.

Scanned with OKEN Scanner

cu creşterea numărului de atomi de carbon în moleculă. Dehidrogenarea metilciclohexanului la toluen are loc mai încet decît cea a ciclohexanului la benzen aşa cum rezultă din figura 1.3.

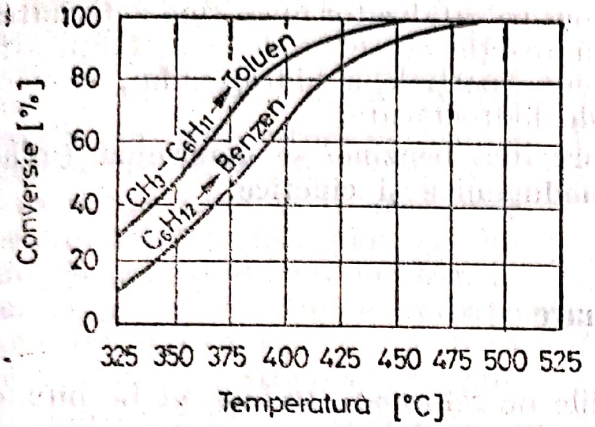


Fig. 1.3. Comparaţie termodinamică între dehidrogenarea metilciclohexanului şi a ciclohexanului.

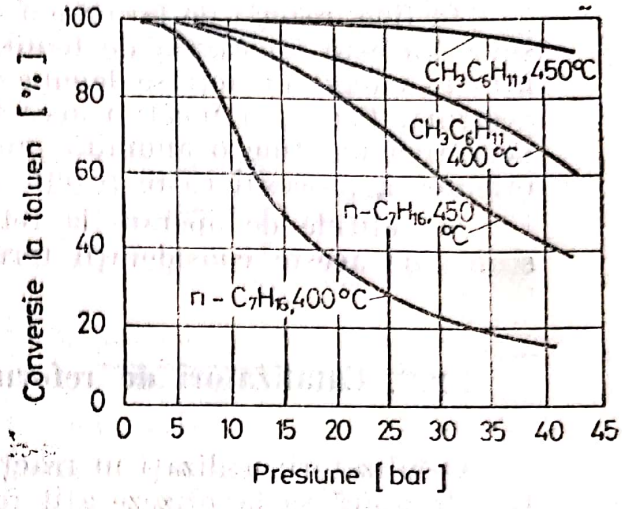


Fig. 1.4. Comparaţie termodinamică privind formarea toluenului din metilciclohexan şi din *n*-heptan.

Reacţia de dehidrociclizare a parafinelor este şi mai puternic endotermă ($\Delta H = +37{,}8$ kJ/mol la dehidrociclizarea octanului) şi este favorizată de temperaturi ridicate şi presiuni scăzute. În condiţii normale de severitate această reacţie este mult mai lentă decît cea de dehidrogenare. Ea devine importantă la temperaturi ridicate şi presiuni scăzute, deci la severităţi ridicate de operare. În figura 1.4 se arată o comparaţie termodinamică a formării toluenului din metilciclohexan prin dehidrogenare şi din *n*-heptan prin dehidrociclizare [7].

Reacţia de izomerizare a *n*-parafinelor în *i*-parafine sau a alchilciclopentanului în alchilciclohexani este practic izotermă ($\Delta H = -1{,}13$ kJ/mol în cazul izomerizării pentanului) şi are o viteză mare în condiţii normale de operare. Ea este puţin sensibilă la variaţii de temperatură şi practic insensibilă la variaţii de presiune. Echilibrul termodinamic al acestor reacţii este însă deplasat în mod constant de către cele două reacţii precedente [9].

În condiţiile de operare ale acestui proces, hidrocarburile aromatice prezente în bezina de alimentare nu suferă modificări, întrucît stabilitatea acestor hidrocarburi, în raport cu alte hidrocarburi, creşte cu temperatura.

În ceea ce priveşte reacţiile nedorite, reacţia de hidrocracare este o reacţie exotermă ($\Delta H = -15{,}6$ kJ/mol la hidrocracarea heptanului). Din punct de vedere termodinamic ea este completă în condiţii de operare normale. Această reacţie care consumă hidrogen este limitată însă de o viteză scăzută. La temperaturi ridicate şi la presiuni parţiale mari ale hidrogenului ea poate deveni mai importantă decît reacţiile de dehidrogenare şi dehidrociclizare. Viteza ei creşte odată cu creşterea concentraţiei de hidrocarburi aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia de dezalchilare (demetanare) este foarte exotermă (ΔH = = −28,7 ...−35,2 kJ/mol). Ea se produce la temperaturi ridicate de circa 650°C şi la presiuni de 50—60 bar. În condiţiile normale de operare ale procesului de reformare viteza acestei reacţii este foarte mică.

În fine, reacţia de formare a cocsului este o reacţie de cracare avansată. Ea este favorizată de temperaturi înalte şi o presiune scăzută. Ca urmare a acestei reacţii se depune cocs pe catalizator micşorînd activitatea acestuia. Pentru a încetini această reacţie ce se produce în timp, este necesar a menţine o anumită presiune parţială a hidrogenului, ceea ce orientează procesul către reacţia de hidrocracare.

Condiţiile de operare la reformarea benzinei se determină ţinînd seama de aceste consideraţii termodinamice şi cinetice.

1.2.2. Catalizatori de reformare

Catalizatorii utilizaţi în reacţiile de reformare trebuie să fie bifuncţionali, adică să favorizeze atît reacţiile de dehidrogenare, cît şi cele de dehidrociclizare şi de izomerizare. Ei trebuie să posede, cel puţin teoretic, două funcţiuni şi anume:

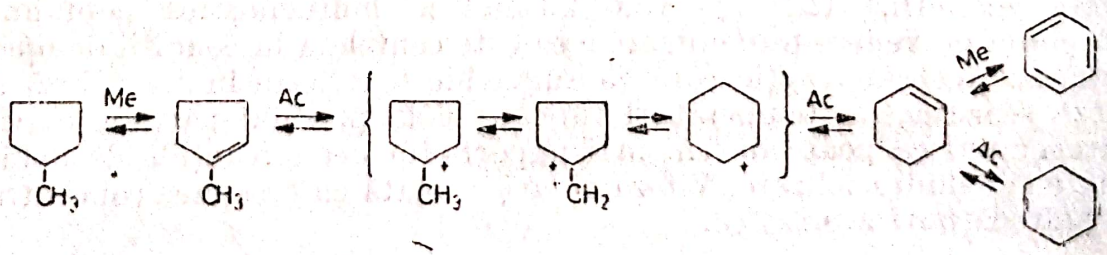
— o *funcţiune de dehidrogenare — hidrogenare* (redox) furnizată de prezenta unui metal activ şi stabil la temperaturi ridicate de circa 500°C ca Pt, Pd sau Ni;

— o *funcţiune acidă* care favorizează reacţiile de ciclizare şi izomerizare şi care este în general furnizată de suportul catalizatorului (oxid de aluminiu sau alumino-silicat) sau prin adăugare de compuşi halogenaţi.

Primii catalizatori utilizaţi în acest scop au fost oxizii sau sulfurile de Cr, Mo, Co, Ni, W pe suport de alumină sau silice-alumină. Aceşti catalizatori aveau avantajul că erau puţin sensibili la otrăvire datorită compuşilor cu sulf din benzina de alimentare. Avînd în vedere însă dezavantajul unei selectivităţi reduse faţă de catalizatorii pe bază de metale nobile, ei au fost abandonaţi.

Catalizatorii pe bază de metale nobile (de obicei Pt) au un conţinut în metal nobil de 0,2 pînă la 0,6% gr. Suportul este format sau din alumină cu suprafaţă specifică de 250 m^2/g sau din silice-alumină a cărei suprafaţă este redusă printr-un tratament cu abur de la 400 m^2/g la 200 m^2/g. La suport se adiţionează un compus clorurat sau fluorurat. Dimensiunea particulelor este de circa 2 mm [10].

Cu un catalizator bifuncţional transformarea metilciclohexanului în benzen are loc după următorul mecanism [11]:



În ultimii 10—15 ani au apărut catalizatori bi- și multimetalici. Astfel, prin adăugarea de reniu s-a putut mări stabilitatea în timp a performanțelor catalizatorului, precum și randamentul în benzină și hidrogen. În figura 1.5 se prezintă comparativ scăderea randamentului cu durata de funcționare la reformarea unei benzine cu catalizator convențional de Pt și cu catalizator bimetalic Pt—Re, operînd la 34 bar și cu cifră octanică a reformatului de 100 [12]. Catalizatorul cu Re își păstrează selectivitatea chiar la un conținut de cocs de 20%. Și în cazul acestui catalizator temperatura de reacție trebuie crescută în timp, dar aceasta nu duce la o accelerare semnificativă a reacțiilor de hidrocracare, astfel încît randamentul de reformare rămîne aproape constant. Cu catalizatori pe bază de Pt—Re se poate opera la presiuni mai scăzute, fără ca aceasta să conducă la o cocsare rapidă. Rolul altor promotori ca: iridiu, ruteniu, aur, argint etc. este mai puțin cunoscut. Ei permit îmbunătățirea performanțelor platinei menținînd-o într-o stare convenabilă de dispersie. Pe de altă parte ei se opun la o agregare a cristaliților metalului prin formarea unor aliaje polimetalice („clusters").

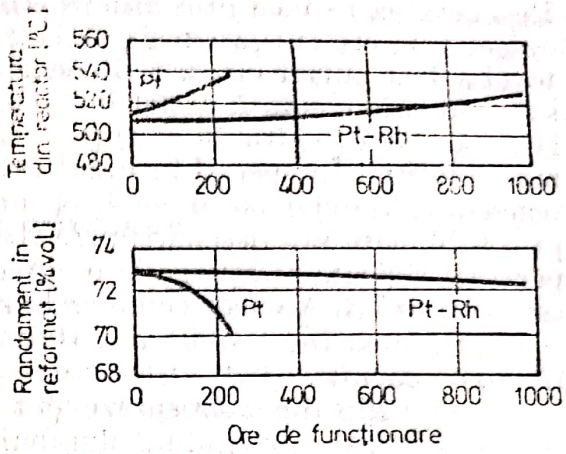


Fig. 1.5. Scăderea randamentului de reformare în timp în funcție de catalizatorul folosit.

Catalizatorii bifuncționali metalici se pot grupa în trei categorii mari și anume:

a) catalizatori convenționali care la rîndul lor pot fi:

— cu conținut ridicat de Pt (0,6% gr) ca de exemplu: R 12 (U.O.P.), RD 150 (Engelhard), RG 101 (I.F.P.), RG 451 (Pro Catalise) etc.;

— cu conținut scăzut de Pt (0,2—0,4% gr) ca de exemplu: R 11 (U.O.P.), RD 150 (Engelhard), RG 312 (I.F.P.), 3L (Houdry) etc.;

b) catalizatori bimetalici: R 16 (Pt—Re), R 20 și R 22 (Pt—Ge) elaborați de U.O.P., seria E—500 a lui Engelhard, HR 51 a lui Houdry, Pt—Re a lui Chevron etc.

Unii catalizători cu conținut mic de Pt (0,35% gr), cum ar fi R 18 (U.O.P.) sau RG 442 (I.F.P.) permit creșterea producției de hidrocarburi C_3—C_4, mărind funcția acidă a suportului prin adăugare de compuși halogenați;

c) catalizatori multimetalici cum sînt cei din: seria R 30 (U.O.P.,) seria E 600 (Engelhard), KX 130 (Pt—Ir) a lui Esso, Pt—Pb al lui Asahi etc.

Catalizatorii bi- și multimetalici sînt însă foarte sensibili la otrăvirea cu sulf; de aceea conținutul în compuși cu sulf al benzinei trebuie să fie sub 1 ppm.

Activitatea catalizatorului poate fi micșorată ca urmare a formării depozitelor de cocs pe catalizator și prezenței unor otrăvuri în benzina de alimentare. Viteza de cocsare depinde mult de presiunea parțială a hidrogenului. Efectul cocsului constă în micșorarea suprafeței active a cataliza-

Scanned with OKEN Scanner

torului, ceea ce conduce la o scădere a conversiei. Acest efect poate fi anihilat un anumit timp prin creşterea progresivă a temperaturii. În momentul în care s-a atins însă temperatura maximă pe care o poate suporta catalizatorul este necesară oprirea instalaţiei pentru regenerarea acestuia.

În funcţie de condiţiile de operare şi tipul reactorului, cantitatea de cocs depusă pe catalizator poate varia între 1 şi 12% din greutatea catalizatorului. După regenerare conţinutul de cocs scade la max. 0,2% gr. Regenerarea se face prin arderea cocsului cu un gaz al cărui conţinut în oxigen este crescut progresiv de la 2 la 10% vol. după ce în prealabil reactorul a fost purjat cu azot. Regenerarea catalizatorului prin arderea cocsului trebuie condusă astfel încît temperatura să crească progresiv pînă la max. 450°C, evitîndu-se supraîncălziri locale care pot prejudicia sistemul catalitic. În special în cazul catalizatorilor multimetalici, operaţia de regenerare trebuie astfel condusă încît să se evite antrenarea unor aditivi prin sublimare sau descompunere. La o funcţionare îndelungată şi la temperaturi ridicate se ajunge la o agregare a cristaliţilor de Pt pe suprafaţa catalizatorului. Aceasta conduce la scăderea suprafeţei active a metalului şi la pierderea ireversibilă a activităţii catalizatorului, astfel încît acesta trebuie înlocuit.

Otrăvurile din alimentare pot provoca fie o otrăvire permanentă cum este cazul: arsenului, plumbului, cuprului, mercurului, fie o otrăvire reversibilă cum este cazul sulfului, azotului, apei şi halogenurilor. Sensibilitatea faţă de otrăvurile permanente este aceeaşi pentru toate tipurile de catalizatori. Conţinutul de As la intrare în reactor trebuie să fie mai mic de 0,001 ppm, iar cel de Pb, Cu, Hg sub 0,05 ppm fiecare. În benzina netratată aceste metale se găsesc în proporţie de aprox. 0,05 ppm fiecare.

Sulful şi compuşii cu sulf conduc la formarea de H_2S, care inhibă funcţia de dehidrogenare—hidrogenare a catalizatorului prin adsorbţia acestuia pe platină. De multe ori este însă necesară injecţie de H_2S în alimentare în proporţie de 0,2—0,4% gr pentru a reduce activitatea prea ridicată a unor catalizatori convenţionali proaspăt preparaţi [13]. În special catalizatorii bimetalici sînt mai sensibili decît cei de Pt faţă de compuşii cu sulf. Conţinutul de compuşi cu sulf în benzinele netratate poate atinge 200—300 ppm şi chiar mai mult. El trebuie redus în general la 2—3 ppm. Anumiţi catalizatori pot permite un conţinut continuu de 5 ppm şi un conţinut ocazional de pînă la 100 ppm.

Azotul şi derivaţii săi duc la formarea de NH_3 care inhibă funcţia acidă a catalizatorului şi deci reacţiile de ciclizare şi izomerizare. Conţinutul în compuşi cu azot trebuie redus de la 2 ppm cît reprezintă el în benzina iniţială pînă la mai puţin de 0,5 ppm.

Prezenţa unor cantităţi mari de apă influenţează negativ activitatea catalizatorului. De aceea, conţinutul de apă trebuie redus de la circa 25 ppm la max. 3 ppm. Un exces de apă hidrolizează ionii de clor din suportul de oxid de aluminiu şi conduce la încetinirea reacţiilor de izomerizare şi cracare. Aciditatea catalizatorului poate fi menţinută dacă se adaugă în almentare 1—5 mg/kg compuşi cu clor (diclorpropan sau tetraclorură de carbon). O cantitate mai mare de compuşi organici cloruraţi poate mări excesiv aciditatea, favorizînd astfel reacţiile de hidrocracare. În afară de aceasta există pericolul să se formeze HCl liber, care în pre-

Scanned with OKEN Scanner

zența apei să conducă la coroziuni importante. De asemenea, în prezența apei și a compușilor organici cu azot se poate forma clorură de amoniu care se depune în conducte și armături. Din contra, un conținut foarte scăzut de apă conduce la formare de metan. Conținutul optim de apă în gazul de reciclu trebuie menținut la 5 pînă la 50 ppm, funcție de tipul catalizatorului.

Pentru a înlătura compușii care otrăvesc catalizatorul, în general, alimentarea este hidrogenată în prealabil (hidrotratare). Aceasta este absolut necesar cînd conținutul de compuși cu sulf al benzinelor și conținutul de olefine este ridicat. Hidrocarburile nesaturate conduc la o cocsare rapidă și dezactivarea catalizatorului.

1.2.3. Procedee și tehnologii de reformare

Pînă în anii 1971—72 instalațiile de reformare catalitică erau de două tipuri :

a) *semiregenerative*, în care catalizatorul este regenerat „in situ" în cursul unei opriri a instalației ; durata de funcționare pînă la regenerare este de 6 luni pînă la 1 an ;

b) *regenerative ciclice* în care unul din reactoare este oprit pe rînd în vederea regenerării catalizatorului ; în acest timp funcția lui este preluată de un alt reactor cu funcționare ciclică („swing"). Cu ajutorul unui joc de ventile acest reactor poate substitui oricare din reactoarele care sînt normal în funcțiune.

În ultima vreme, odată cu desvoltarea catalizatorilor multimetalici au fost elaborate procedee așa zise „*regenerative*", în care catalizatorul este sustras continuu din reactoare care rămîn în funcțiune, este transferat într-un regenerator unde se regenerează continuu și este recirculat înapoi în reactor [14]. Schemele de principiu ale diferitelor tipuri de reformare arătate mai sus nu diferă prea mult între ele. În sistemul regenerativ se modifică concepția instalației prin introducerea echipamentului de tip „gas-lift" [15].

În figura 1.6 se prezintă schema simplificată a procesului de reformare semiregenerativ. Toate instalațiile de reformare comportă o secție de pretratare, care are drept scop îndepărtarea compușilor din almentare ce sînt nocivi pentru catalizator ca : sulf, azot, metale. Această pretratare constă într-o hidrodesulfurare ce are loc în prezență de catalizatori pe bază de Co și Mo sau Ni și Mo pe alumină, la temperaturi de 320—380°C, presiuni parțiale ale hidrogenului de 5—7 bar, raporturi de recirculare a hidrogenului de 50/1 pînă la 75/1 (vol.) și viteze volumare de 5—12 h^{-1}.

Almentarea și hidrogenul sînt preîncălzite prin schimb de căldură cu efluentul din reactorul de desulfurare, apoi încălzite într-un cuptor, după care intră în reactorul de desulfurare la circa 350°C și presiune de 25 bar. Efluentul din reactor, după răcire și condensare parțială este destins într-un separator în scopul separării constituienților ușori ca : hidrogen netransformat, hidrogen sulfurat, amoniac, etc. O parte se recirculă, iar restul se elimină. Faza lichidă este stripată în vederea îndepărtării compușilor ușori și se trimite apoi la reformare.

Scanned with OKEN Scanner

Instalaţia de reformare propriu zisă constă dintr-o serie de 3—4 reactoare şi cuptoarele intermediare de încălzire asociate acestora. Alimentarea în amestec cu hidrogenul la presiunea de 38 bar este preîncălzită

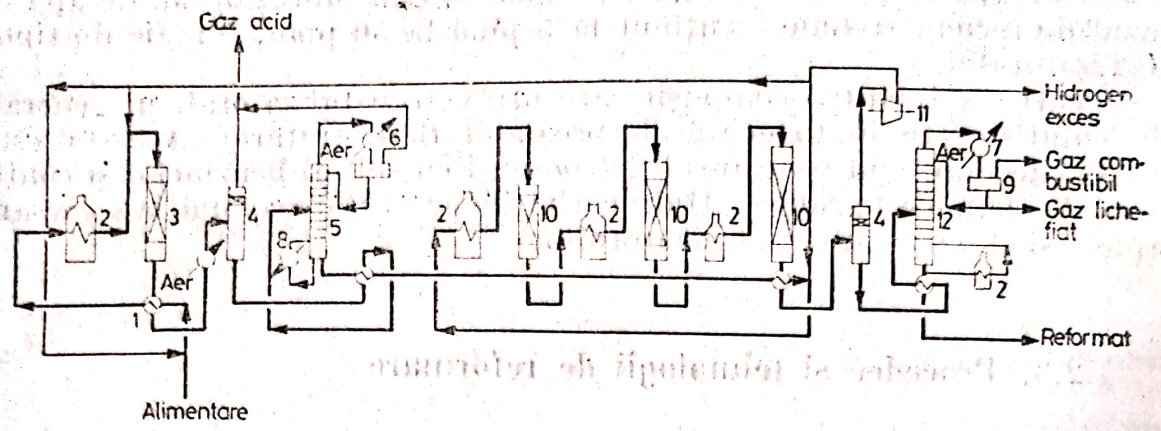


Fig. 1.6. Schema procedeului de reformare semiregenerativă (Platforming):

1 — schimbător de căldură; *2* — cuptor de preîncălzire; *3* — reactor de hidrodesulfurare; *4* — vas separator; *5* — coloană de stripare; *6* — răcitor cu aer; *7* — condensator; *8* — refierbător; *9* — vas de reflux; *10* — reactoare de reformare; *11* — compresor gaze reciclu; *12* — coloană de stabilizare.

prin schimb de căldură cu efluentul la circa 420°C şi în continuare într-un cuptor pînă la 510°C înainte de a intra în primul reactor. Reacţia fiind endotermă amestecul gazos se răceşte la ieşirea din reactor şi trebuie preîncălzit din nou pînă la temperatura de reacţie. Efluentul din ultimul reactor, după răcire la circa 50°C prin schimb de căldură şi cu aer, este destins la 28 bar pentru a permite recuperarea hidrogenului. O parte din gaze se comprimă şi se recirculă la reformare, iar excedentul de hidrogen se scoate ca produs cu o concentraţie de 75—85% vol. În tabelul 1.5 se prezintă compoziţia gazului la difrite condiţii de severitate de reformare, exprimate ca cifră octanică a reformatului obţinut [17]. Conţinutul în hidrogen scade cu creşterea severităţii procesului, respectiv cu creşterea cifrei octanice a reformatului. Reformatul este apoi stabilizat în vederea eliminării constituenţilor uşori (C_2, C_3) într-o coloană la 20 bar, temperatura la vîrful coloanei fiind de 70°C. Gazul necondensat serveşte drept combustibil, iar faza lichidă se trimite ca gaz lichefiat (LPG).

Tabelul 1.5. **Compoziţia gazului de reformare la diferite condiţii de severitate**

Cifra octanică a reformatului	89	92,5	95
Hidrogen	84,4	81,3	78,9
Metan	7,0	8,2	9,3
Etan	4,9	5,9	7,3
Propan	2,9	3,4	3,2
i-Butan	0,4	0,5	0,5
n-Butan	0,4	0,5	0,6
Pentan	—	0,2	0,2
Total:	100,0	100,0	100,0

Scanned with OKEN Scanner

Există un număr mare de tehnologii de reformare, care diferă între ele în special prin tipul de reactor (axial sau radial), tipul de catalizator (cu metal nobil, bimetalic sau multimetalic) și condițiile de operare. Unele sînt tehnologii de reformare propriu zisă, altele destinate unor aplicații specifice. În tabelul 1.6 sînt arătate tipurile de tehnologii utilizate și numărul de instalații realizate după tehnologiile respective la nivelul anului 1982 [18].

Tabelul 1.6. **Tipuri de tehnologii de reformare utilizate**

Licențiator	Denumirea instalației	Nr. de instalații realizate
U.O.P.	Platforming	500 din care 60 cu reactoare ingemănate
Esso	Powerforming	90
Standard Oil	Ultraforming	36
Chevron	Rheniforming	35
Houdry	Houdryforming	21
Atlantic Richfield	Magnaforming	20
Engelhard		
I.F.P	Reforming	50 din care 6 regenerative
Houdry	Iso-plus Houdryforming	1
Mobil Oil	Selectiforming	4
I.F.P	Aromising	2

În instalațiile cu catalizator de Pt—Re (*Rheniforming*) se operează la presiuni mai scăzute (circa 14 bar), astfel încît catalizatorul necesită regenerare la 6—8 luni [19]. Aceasta conduce însă la dimensiuni mai mari ale reactoarelor, compresoarelor și conductelor. Se poate opera și la presiuni mai mici (7 bar) obținîndu-se randamente mai bune în reformat și hidrogen. Trecerea de la 14 la 7 bar conduce însă la o creștere a investițiilor cu 25% și a costurilor de operare.

În procedeul *Magnaforming* arătat în figura 1.7 sînt patru reactoare. În primele două reactoare au loc în special reacții de dehidrogenare a derivaților ciclohexanului cu viteze volumare mari. Temperaturile de intrare

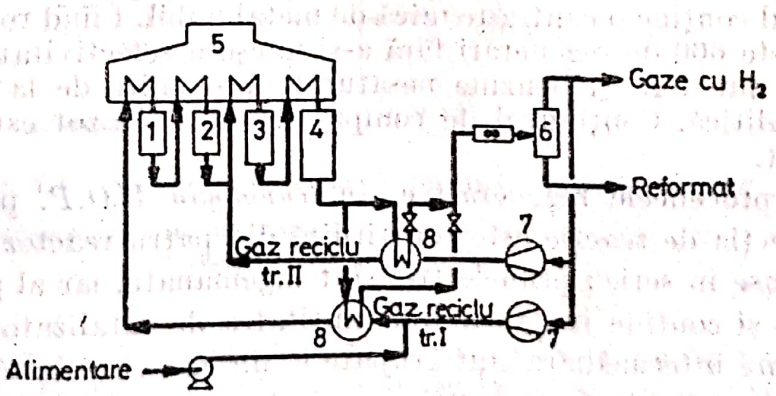


Fig. 1.7. Schema procedeului Magnoforming:

1, 2, 3, 4 — reactoare; *5* — cuptor de încălzire; *6* — separator de gaze; *7* — compresoare; *8* — schimbătoare de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

fiind mai scăzute, reacţii de dehidrociclizare şi hidrocracare practic nu au loc. Ca urmare a temperaturilor mai scăzute raportul molar de recirculare a hidrogenului poate fi coborît pînă la 2,5—3/1, fără să se scadă durata de funcţionare a catalizatorului. În celelalte două reactoare se lucrează cu viteze volumare mai mici, cu temperaturi mai ridicate şi raporturi de recirculare mai mari (5/1). În aceste condiţii mai severe, au loc reacţii de dehidro-

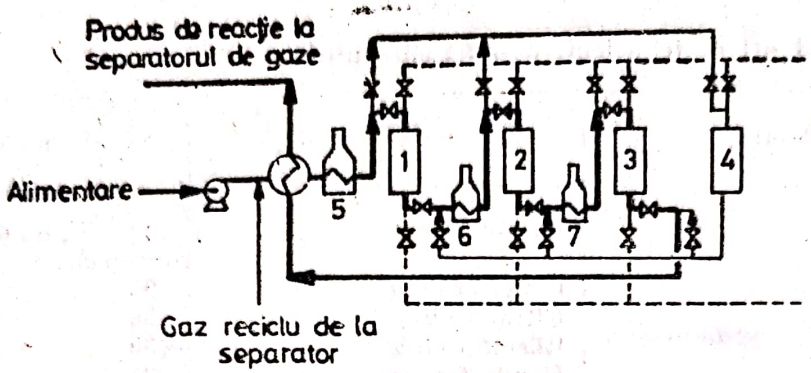


Fig. 1.8. Schema procedeului Powerforming:

1, 2, 3 — reactoare; *5, 6, 7* — cuptoare de încălzire; *4* — reactor cu funcţionare ciclică;
— flux de produs la funcţionarea reactoarelor *1, 2, 3*;
— flux de produs la funcţionarea reactorului *4*;
— — — circulaţie de gaze de ardere pentru regenerare.

ciclizare şi hidrocracare. Se operează la 14 bar şi sînt necesare două circuite de recirculare. Efluentul din ultimul reactor schimbă căldură cu ambele circuite de recirculare. În asemenea instalaţii durata dintre două regenerări este de 3—4 luni la cifra octanică a reformatului de 102—104. Se obţin randamente în reformat cu 3% mai ridicate [20].

Dintre procedeele ciclice de importanţă mai mare este *procedeul Powerforming*. Schema din figura 1.8 nu diferă de cea a procedeului semiregenerativ decît prin sistemul de conducte. În funcţionare normală la 12—24 ore un reactor este regenerat, operaţia de regenerare fiind redusă la 8 ore. *Procedeul Ultraforming* funcţionează după acelaşi principiu. Catalizatorul conţine o cantitate mică de metal nobil. Fiind robust poate fi supus la peste 600 de regenerări fără a-şi micşora selectivitatea. În instalaţie se pot prelucra şi benzine nesaturate provenite de la cocsare sau cracare catalitică. Conţinutul de compuşi cu sulf şi azot este important să fie scăzut.

Dintre procedeele regenerative, *în tehnologia U.O.P.* prezentată în figura 1.9 secţia de reacţie este constituită din patru reactoare cu curgere radială dispuse în serie; primele trei sînt îngemănate, iar al patrulea este independent şi conţine jumătate din cantitatea de catalizator. Cuptoarele de preîncălzire intermediară sînt grupate la un loc. Catalizatorul se introduce în reactoarele 1 şi 4, curge prin gravitaţie şi este preluat la baza reactoarelor 3 şi 4. El este stripat de hidrocarburi şi trimis prin transport pneumatic (cu gaz inert în circuit închis) în secţia de regenerare formată dintr-un

Scanned with OKEN Scanner

separator, regenerator şi un vas de stocare unde circulă de asemenea prin gravitaţie. Catalizatorul regenerat este trimis tot prin transport pneumatic în secţia de reacţie [21].

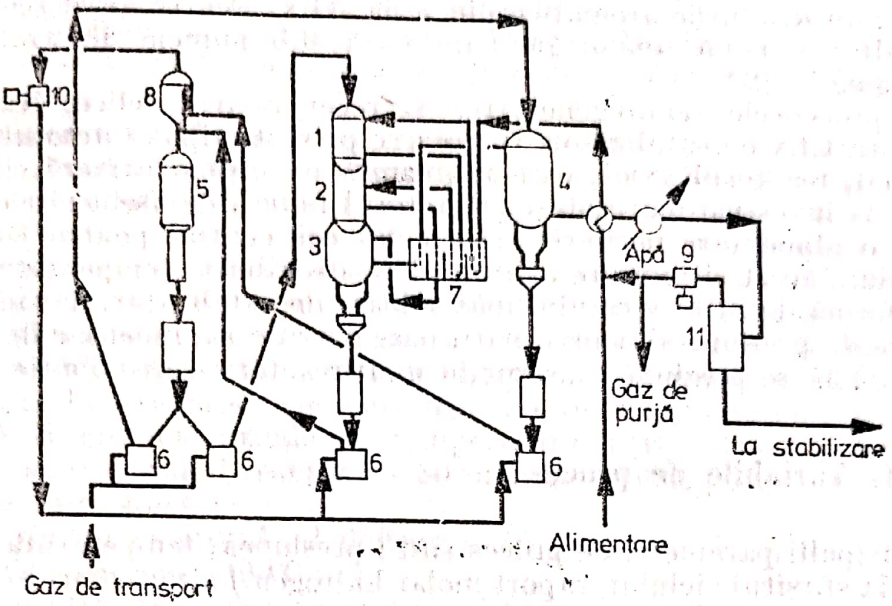


Fig. 1.9. Schema procedeului de reformare regenerativ U.O.P.:

1, 2, 3, 4 — reactoare; *5* — regenerator; *6* — vase de ridicare; *7* — cuptor de preîncălzire; *8* — vas detentă; *9* — compresor gaze; *10* — compresor gaz transport; *11* — separator.

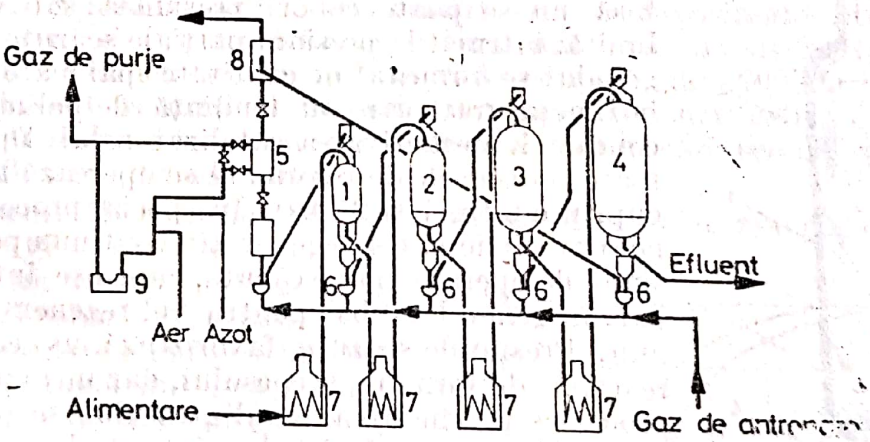


Fig. 1.10. Schema procedeului de reformare regenerativ I.F.P.:

1, 2, 3, 4 — reactoare; *5* — regenerator; *6* — vase de ridicare; *7* — cuptor de preîncălzire; *8* — vas tampon; *9* — compresor.

Tehnologia I.F.P. prezentată în figura 1.10 se apropie mai mult de schema convenţională cu patru reactoare în serie cu cuptoarele de preîncălzire intermediare aferente. Catalizatorul trece dintr-un reactor într-altul prin transport pneumatic, gazul transportor fiind preluat din refularea compresorului de hidrogen de reciclu. De la baza ultimului reactor

Scanned with OKEN Scanner

el este trimis la secţia de regenerare. Catalizatorul regenerat este trimis tot prin transport pneumatic la vîrful primului reactor. În cazul în care scopul principal al reformării este producţia de hidrocarburi aromatice, reformatul obţinut este supus unei depentanizări păstrînd fracţiunea ce conţine hidrocarburile aromatice din seria BTX. Pentru acest scop I.F.P. a dezvoltat o nouă tehnologie cunoscută sub numele de aromatizare („aromising") [22].

În procedeele semiregenerative şi regenerative ciclice, reactoarele sînt cu strat fix de catalizator. În ceea ce priveşte tipul reactorului, axial sau radial, reactorul axial, care reprezintă de fapt o cameră cilindrică, conduce la investiţii mai reduse. Reactorul radial, de asemenea cilindric, permite o alimentare periferică şi are un coş central pentru colectarea efluentului. Acest sistem are avantajul că distribuţia temperaturilor este mai uniformă datorită stratului mai subţire de catalizator, dar în schimb pierderile de presiune sînt mai mari, deci consum suplimentar de energie. În figura 1.11 se prezintă construcţia unui reactor cu distribuţie radială.

1.2.4. Variabile de proces

Principalii parametri de proces sînt : presiunea, temperatura la începutul şi la sfîrşitul ciclului, raport molar hidrogen/hidrocarburi în alimentare şi viteză volumetrică orară.

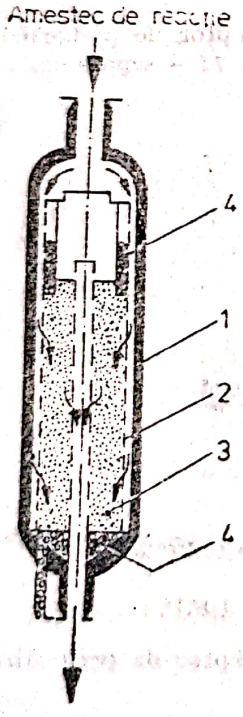


Fig. 1.11. Reactor de reformare cu distribuţie radială :
1 — corp exterior; *2* — corp interior; *3* — catalizator; *4* — bile ceramice.

Presiunea. Aşa cum rezultă din condiţiile termodinamice şi cinetice, reacţiile de dehidrogenare şi dehidrociclizare care conduc la obţinerea aromatelor sînt favorizate de presiuni scăzute. În practică însă nu se poate coborî presiunea sub o anumită limită, întrucît la presiuni parţiale scăzute ale hidrogenului se formează în cantitate mai mare hidrocarburi nesaturate care au tendinţă de polimerizare şi conduc la dezactivarea catalizatorului. De aceea în toate procedeele de reformare se operează la presiuni cuprinse între 7 şi 25 bar. În special procedeul regenerativ ciclic şi cel regenerativ continuu permit presiuni de operare mai scăzute, cuprinse între 7 şi 15 bar, în general 10 bar pentru cel regenerativ continuu. Presiunile scăzute favorizează în acelaşi timp reacţiile de formare a cocsului, dar în cazul acestor procedee regenerarea catalizatorului se poate face fără oprirea instalaţiei. În procedeele semiregenerative pentru regenerarea catalizatorului este necesară oprirea instalaţiei. De aceea presiunile de operare sînt ceva mai ridicate (15—25 bar) în dauna selectivităţii procesului.

Mai jos se arată durata de funcţionare între 2 regenerări succesive ale catalizatorului RG 451 la diferite presiuni de reacţie, la un raport molar hidrogen/hidrocarburi de 6/1 şi cifră octanică a reformatului 100.

Scanned with OKEN Scanner

Presiune, bar : 31 24 17 10,3
Durata între două regenerări, luni : 14 12 9,5 5

Operarea la presiuni scăzute introduce încă un inconvenient major şi anume acela al unei recuperări incomplete al produselor lichefiabile cum sînt propanul şi butanul, care se pierd parţial în purje şi conduc la creşterea debitului de gaz de reciclu. Pentru a limita aceste pierderi este necesar să se prevadă un sistem de absorbţie sau un sistem suplimentar de refrigeraţie.

Temperatura. Temperaturi ridicate favorizează reacţiile de formare a hidrocarburilor aromatice. Domeniul general de temperaturi este cuprins între 480°C şi 550°C. În mod uzual temperatura de intrare în reactor este 500—510°C, iar cea de ieşire 440—450°C. Întrucit în ultimul reactor, pe lîngă reacţii endoterme, au loc şi reacţii exoterme de hidrocracare, la ieşirea din acest reactor se poate realiza chiar o creştere a temperaturii amestecului gazos. Odată cu dezactivarea catalizatorului temperatura în reactor trebuie crescută pentru a obţine un reformat cu cifră octanică constantă. Pentru procesele convenţionale de reformare cu trei reactoare în serie, diferenţele uzuale de temperatură între intrare şi ieşire sînt:

— pentru primul reactor: —30 pînă la —70°C, temperatura la ieşire fiind de 440—450°C;

— pentru reactorul al doilea: —10 pînă la —40°C, temperatura la ieşire fiind de 480—490°C;

— pentru al treilea reactor: —10 pînă la +10°C, temperatura la ieşire fiind de 490°—510°C.

Atunci cînd scopul principal al reformării este obţinerea de hidrocarburi aromatice pentru utilizări petrochimice se operează în regim mai sever, care înseamnă presiune mai scăzută, temperatură mai ridicată şi raport hidrogen/hidrocarburi mai scăzut, ceea ce favorizează reacţiile de dehidrogenare şi dehidrociclizare şi limitează reacţiile de hidrocracare. În acest caz temperatura la intrare în reactor este de 520°C la începutul ciclului şi 550°C la sfîrşitul ciclului. La temperaturi mai ridicate de 550°C încep să predomine reacţii de hidrocracare şi să devină semnificative cele de dezalchilare (demetanare).

Raportul H_2/hidrocarburi influenţează în special reacţia de hidrocracare. Pentru alte condiţii identice, un raport hidrogen/hidrocarburi coborît favorizează reacţia de formare a hidrocarburilor aromatice. Domeniul general de operare este de 3/1 pînă la 6/1, mai ridicat în procedeele semiregenerative (5—6/1) şi mai scăzut în procedeele regenerative (3 — —4/1). În procedeele regenerative ciclice se operează cu valori intermediare (4 — 5/1). În cazul unei producţii specifice de aromate acest raport este mai mic de 5/1. În figura 1.12 se arată efectul adăugării de hidrogen asu-

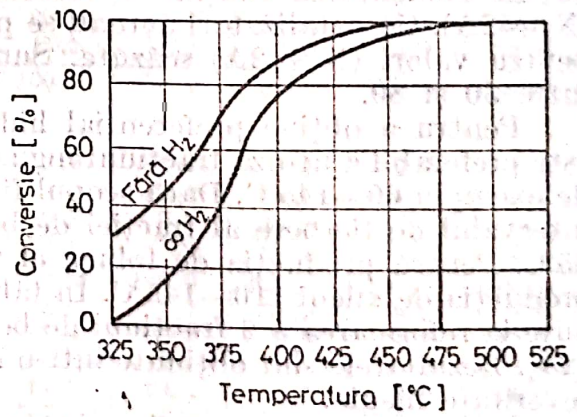


Fig. 1.12. Influenţa adaosului de hidrogen asupra conversiei metilciclohexanului la toluen.

Scanned with OKEN Scanner

pra reacției de dehidrogenare a metilciclohexanului la toluen. Se observă că, la temperatura normală de operare, efectul nu este major.

Viteza volumetrică (h^{-1}) este legată de timpul de staționare a materiei prime în reactor. În mod obișnuit se lucrează cu viteze cuprinse între 1 și 4, mai mari în procedeele regenerative ciclice (3,5 la 4) și mai mici în procedeele regenerative (1,5 la 3). În cazul unui regim sever de aromatizare, viteza trebuie să fie apropiată de 2.

Pentru producția specifică de aromate din seria BTX condițiile severe de operare conduc la o ciclizare accentuată a parafinelor, eliminarea sub formă de gaze prin hidrocracare a celor care subsistă și dezalchilarea hidrocarburilor aromatice superioare lui C_8. Procedeul regenerativ cu catalizatori multimetalici se adaptează bine la aceste condiții de operare.

1.2.5. Performanțe, comparația procedeelor

Performanțele procesului de reformare se definesc printr-un număr de mărimi cum sînt: cifra octanică a reformatului, randamentul în fracțiuni C_{5+}, analiza PNA a benzinei de alimentare și a reformatului, curbele de distilare ASTM, densitate etc. Compoziția alimentării și mai ales conținutul de naftene și aromate reprezintă parametrii principali.

Pentru a aprecia aptitudinea unei benzine de a produce hidrocarburi aromatice se utilizează factorul de caracterizare (K) avînd următoarele valori:

10 — pentru hidrocarburi aromatice;
11 — pentru hidrocarburi naftenice pure sau aromatice ușor substituite;
12 — pentru hidrocarburi mixte;
13 — pentru hidrocarburi parafinice.

S-a determinat că factorul de caracterizare este legat de suma naftene + 2 aromate (N + 2A) prin relația empirică:

$$K = 12{,}6 - (N + 2A)/100$$

Randamentele în hidrocarburi aromatice sînt cu atît mai ridicate cu cît alimentarea conține o cantitate mai mare de precursori direcți (N + 2A). Cu catalizatori actuali se pot obține randamente ridicate chiar pentru valori (N + 2A) scăzute. Suma de (N + 2A) variază în general între 30 și 80.

Pentru a obține preferențial hidrocarburi aromatice din seria BTX este preferabil a utiliza fracțiuni înguste de benzină cu interval de fierbere de exemplu 60—145°C. Dacă scopul final este numai producția de benzen, intervalul de fierbere al fracției de benzină trebuie limitat la 65 pînă la 85°C. Pentru producția de toluen el trebuie să fie 85—110°C, iar pentru producția de xileni 110—145°C. În tabelul 1.7 se prezintă rezultatele obținute la reformarea a 2 fracțiuni de benzină provenite din țiței de Kuweit [23]. Rezultatele sînt obținute într-o instalație convențională lucrînd cu o severitate medie.

În procedeele regenerative și mai ales în procese de tip „aromatizare" randamentele în aromate sînt mai ridicate. În tabelul 1.8 se prezintă comparativ performanțele obținute în cele două tipuri de procedee și în con-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.7. **Performanţe la reformarea fracţiei de benzină BTX**

Densitate [g/cm³]	0,733		0,736	
Interval de fierbere [°C]	75—140		85—180	
Compoziţie [% gr]	Alimentare	Reformat	Alimentare	Reformat
Hidrogen	—	2,2	—	2,8
C_1-C_5	—	22,3	—	23,3
Parafine C_6	10,9	12,0	13,8	8,2
C_7	19,7	3,5	15,2	3,2
C_8	21,6	1,0	14,3	0,8
C_{9+}	11,3	—	23,3	0,6
Naftene C_6	4,6	1,0	1,9	1,6
C_7	8,4	0,4	4,2	1,7
C_8	6,8	0,1	5,9	0,3
C_{9+}	3,2	0,1	3,1	0,1
Aromate C_6	1,0	6,2	0,4	5,2
C_7	4,1	18,3	2,5	13,6
C_8	7,1	23,3	9,8	18,6
C_{9+}	1,3	9,6	5,6	20,0
Total Parafine C_6-C_{9+} :	63,5	16,5	66,6	12,8
Naftene	23,0	1,6	21,1	3,7
Aromate	13,5	57,4	12,3	57,4
Total :	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelul 1.8. **Performanţe comparative ale diferitelor procedee de reformare**

Tipul procedeului	Convenţional (CO 95)		Regenerativ (CO 95)		Aromatizare		
Interval de distilare [°C]	75—140	107—160	75—140	107—160	60-85	60—160	107—160
% gr. faţă de ţiţei :	8,5	7,1	8,5	7,1	2,4	12,6	7,1
Compoziţia alimentării [% gr]							
Parafine	63,6	62,2	63,6	62,2	79,8	69,6	62,2
Naftene	22,9	21,2	22,9	21,2	18,2	19,5	21,2
Aromate	13,5	16,6	13,5	16,6	2,0	10,9	16,6
Total :	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Compoziţia produselor [% gr]							
Hidrogen	1,9	2,2	2,2	2,4	2,1	2,7	3,0
$C_1 + C_2$	5,8	3,2	4,6	2,9	9,6	8,8	5,1
Gaze lichefiate	11,2	9,6	9,2	7,7	24,5	14,3	9,8
Benzina C_5	81,1	85,0	84,0	87,0	63,8	74,2	82,1
Total :	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Benzen	2,1	1,7	2,0	1,7	31,9	9,3	1,6
Toluen	12,7	13,2	13,0	13,7	3,7	21,7	19,0
Xileni + etil-benzen	21,8	21,2	22,3	21,7	1,1	20,8	34,3
Aromate C_9	16,3	19,2	17,2	19,5	0,3	8,8	15,2
Total :	52,9	55,3	54,5	56,6	37,0	60,6	70,1
Puritatea H_2	81	86	84	88	67	74	85

Scanned with OKEN Scanner

diții de „aromatizare". Se observă la aceeași alimentare o creștere a randamentelor în benzină și în hidrocarburi aromatice în cazul procedeului regenerativ față de cel convențional. Randamentele de hidrogen sînt puțin superioare, iar puritatea hidrogenului mai ridicată. Randamentele în gaze și gaze lichefiate sînt mai scăzute. Presiunea de operare la procedeul convențional a fost de 15 bar, iar la cel regenerativ de 10 bar.

În cazul regimului special de aromatizare, la aceeași alimentare randamentul total în aromate crește cu circa 26% față de procedeul convențional și cu circa 24% față de regimul regenerativ normal. O creștere mai accentuată se observă la hidrocarburile C_7 și C_8. În cazul fracțiunii înguste (60—85°C) randamentul în gaze lichefiate este mai ridicat, iar concentrația benzenului în reformat este de circa 32%.

În tabelul 1.9 se compară datele economice pentru cele două tipuri de instalații și în condiții de „aromatizare" pentru o capacitate de prelucrare de 800 000 t/an, randamentele fiind cele din tabelul 1.8. Catalizatorul este cu 0,35% Pt pentru reformare și 0,6% Pt pentru aromatizare. Investițiile, consumurile de catalizator și chimicale sînt exprimate în procente față de procedeul convențional. Se observă o creștere a investițiilor pentru sistemul regenerativ față de cel convențional. În cazul instalației cu producție specifică de aromate, investițiile sînt cu 35—50% mai mari. Consumurile de utilități sînt practic egale în cele două procedee, dar mai ridicate în procedeul regenerativ cu regim de aromatizare.

Tabelul 1.9. **Date economice privind diferite procedee de reformare**

Tipul procedeului	Convențional	Regenerativ	Aromatizare	
Interval de distilare [°C]	75—140		60—160	107—160
Investiții [%]	100	114,5	156	138
Șarja inițială de catalizator [%]	100	75	312,5*	275*
Consumuri specifice pe tona alimentare :				
Utilități :				
— Combustibil [10 kcal]	0,6	0,6	0,8	0,43
— Abur pres. înaltă [t] consumat	0,12	0,12	0,5	—
produs	0,11	0,11	0,3	—
— Abur pres. medie [t] produs	0,17	0,16	0,5	—
— Energie electrică [kWh]	15	25	5	30
— Apă de răcire [m³]	—	—	1	10
— Azot [Nm³]	—	0,6	0,7	0,7
Catalizatori [%]	100	106,7	146,7	146,7
Chimicale [%]	100	100	100	100

* 80% metale recuperabile.

1.3. PIROLIZA HIDROCARBURILOR

Piroliza hidrocarburilor lichide reprezintă alături de reformarea catalitică o sursă importantă de hidrocarburi aromatice. În procesul de piroliză a hdirocarburilor lichide rezultă, în paralel cu etilena și propilena,

Scanned with OKEN Scanner

care reprezintă produsele principale, o fracţie C_4 bogată în butadienă şi o fracţie C_{5+}, aşa numită benzină de piroliză, cu un conţinut ridicat de hidrocarburi aromatice şi în special benzen.

Benzina de piroliză conţine în cantităţi apreciabile olefine şi diolefine, spre deosebire de reformatul catalitic care nu conţine hidrocarburi nesaturate, reacţiile de reformare avînd loc în prezenţă de hidrogen. În tabelul 1.10 se prezintă două compoziţii tipice ale benzinei de piroliză şi o compoziţie a fracţiei C_6-200 obţinută după separarea fracţiei C_5 din benzina de piroliză.

Tabelul 1.10. **Compoziţii tipice ale benzinei de piroliză**

Benzină de piroliză	C_{5+}		C_6—200°C
Densitate	0,84	0,87	—
Compoziţie [% gr]			
Parafine + naftene	14	7	3,5
Olefine	4	5	3,0
Diolefine	13	8	6,5
Aromate :			
Benzen	31	40	42
Toluen	18	19	24
Xileni + etilbenzen	8	9	8
Stiren	4	3	9,5
C_{9+}	8	9	3,5
Total aromate :	69	80	87
Total :	100	100	100
% faţă de alimentare	23	19	15,3

Aceste compoziţii tipice se referă la piroliza unei benzine de distilare primară la diferite severităţi de cracare. Se observă că odată cu creşterea severităţii de cracare, randamentul în benzina de piroliză scade de la 23% la 19%, dar conţinutul de hidrocarburi aromatice creşte considerabil (de la 69% la 80%). La o severitate de cracare coborîtă, cantitatea de benzină de piroliză se poate considera ca fiind egală cu cantitatea de etilenă produsă.

În ceea ce priveşte conţinutul de benzen faţă de total hidrocarburi aromatice, acesta este mult mai ridicat în benzina de piroliză faţă de reformatul catalitic. În tabelul 1.11 se arată compoziţii tipice ale benzinei

Tabelul 1.11. **Compoziţii tipice ale benzinei de piroliză şi reformatului**

Proces Compoziţie [% gr]	Piroliză	Reformare catalitică
Benzen	36,9	6,2
Toluen	22,5	18,3
Etilbenzen	6,2	4,5
p-Xilen	1,5	4,5
m-Xilen	3,7	9,2
o-Xilen	2,0	5,1
Aromate C_{9+}	11,0	9,6
Nearomate	16,2	42,6

Scanned with OKEN Scanner

rezultate din cele 2 procese de prelucrare operînd cu severitate mare (28,5% etilenă în cazul pirolizei şi cifră octanică 95 în cazul reformării catalitice). Benzina de piroliză s-a considerat hidrogenată, olefinele şi diolefinele fiind convertite în parafinele corespunzătoare [24].

Se observă că benzina de piroliză este mai concentrată în hidrocarburi aromatice decît reformatul. Conţinutul de benzen în benzina de piroliză este de aproximativ 6 ori mai mare decît în reformat. Procesul de piroliză a hidrocarburilor lichide este prin urmare o sursă deloc neglijabilă de benzen. Conţinutul de toluen şi etilbenzen este comparabil, ceva mai ridicat în cazul benzinei de piroliză. În schimb, conţinutul de xileni este de aproximativ 3 ori mai ridicat în cazul reformatului catalitic. Sursa principală de xileni o reprezintă deci procesul de reformare catalitică.

Conţinutul global de hidrocarburi aromatice din benzina de piroliză nu ar trebui să depindă, în principiu, de natura alimentării dacă severitatea de cracare ar fi identică. În realitate însă condiţiile de operare optimale, deci severitatea de cracare, se alege în funcţie de natura materiei prime supuse pirolizei. Conţinutul de hidrocarburi aromatice în benzina de piroliză poate varia de la 45% la piroliza motorinei în condiţii de severitate scăzută pînă la 90% la piroliza severă a unor fracţiuni înguste de benzină cu conţinut ridicat de hidrocarburi parafinice.

Procesul de piroliză a hidrocarburilor este studiat pe larg în lucrări de specialitate [25], [26], [27]. În prezenta lucrare se trec în revistă doar aspectele principale şi condiţiile speciale care conduc la formarea hidrocarburilor aromatice.

1.3.1. Chimismul, termodinamica şi cinetica reacţiilor

La piroliza hidrocarburilor în prezenţă de vapori de apă („steam cracking") au loc următoarele reacţii principale :

a) Ruperea legăturilor C—C cu formarea unei olefine şi a unei parafine :

$$C_{(m+n)}\ H_{2(m+n)} \rightleftharpoons C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \qquad (1.10)$$

b) Dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice cu formare de olefine :

$$C_pH_{2p+2} \rightleftharpoons C_pH_{2p} + H_2 \qquad (1.11)$$

Reacţia de rupere a legăturilor C—C are loc printr-un mecanism radicalic pus în evidenţă de *Rice* prin studierea pirolizei etanului. Radicalii metil ce se formează prin ruperea unei legături C—C dau naştere unui lanţ de reacţii prin extragerea unui atom de hidrogen din hidrocarbură şi formarea un nou radical liber. Ea poate fi reprezentată în cazul general astfel :

$$\dot{C}H_3 + R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow \qquad (1.12)$$

$$CH_4 + R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH{-}CH_3$$

$$\downarrow$$

$$R{-}\ddot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2 \qquad (1.13)$$

Scanned with OKEN Scanner

În realitate reacţiile care au loc la piroliza hidrocarburilor sînt mult mai complexe. Gradul de complexitate creşte cu greutatea moleculară a alimentării şi cu conversia. Produsele primare ce se formează din reacţiile (1.10) şi (1.11) sînt transformate în produse secundare. Reacţiile secundare capătă o importanţă tot mai mare pe măsură ce reacţiile primare avansează, deci cu cît gradul de conversie creşte. Dintre reacţiile secundare amintim :

c) Descompunerea hidrocarburilor olefinice rezultate în cursul reacţiilor primare cu formare de metan şi acetilene, ca de exemplu :

$$CH_2=CH_2 + \dot{C}H_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H=CH_2 \qquad (1.14)$$

$$\downarrow$$

$$CH\equiv CH + \dot{H} \qquad (1.15)$$

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2-CH=CH_2 \qquad (1.16)$$

$$\nearrow CH_2=C=CH_2 + \dot{H} \quad \text{propadienă} \qquad (1.17)$$

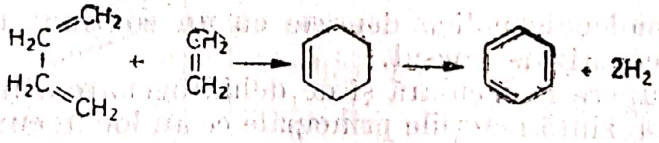
$$\searrow CH_3-C\equiv CH + \dot{H} \quad \text{metilacetilenă} \qquad (1.18)$$

d) Hidrogenarea olefinelor la parafine şi dehidrogenarea olefinelor în diolefine, ca de exemplu formarea butadienei.

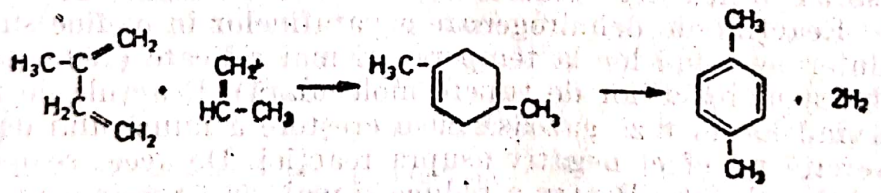
$$CH_3-CH=CH_2 \rightarrow \dot{C}H=CH_2 + \dot{C}H_3 \qquad (1.19)$$

$$2\,\dot{C}H=CH_2 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 \qquad (1.20)$$

e) Condensarea olefinelor şi diolefinelor cu formare de hidrocarburi aromatice. Astfel, pornind de la etilenă şi butadienă sau propilenă şi izopren se obţine benzen şi xileni conform reacţiilor :



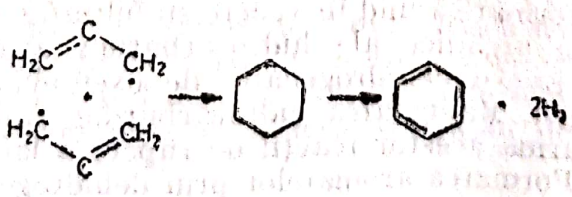
(1.21)



(1.22)

Alchilaromatele ce se formează cu olefine avînd mai mult de 3 atomi de carbon se degradează prin ruperea lanţului alchilic aşa cum se va arăta mai departe.

f) Dimerizarea radicalilor alchilici cu formare de aromate, ca de exemplu formarea benzenului :



(1.23)

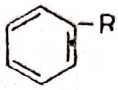
Radicalii respectivi se formează în reacţiile de cracare a butenelor conform reacţiei (1.16) sau la cracarea propilenei :

$$CH_3-CH=CH_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H=CH_2 \qquad (1.24)$$

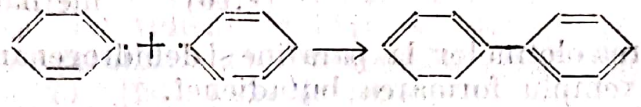
$$\dot{C}H_3 + CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2-CH=CH_2 \qquad (1.25)$$

Numai ca urmare a acestor reacţii s-a putut explica formarea aromatelor la piroliza în laborator a propilenei pure.

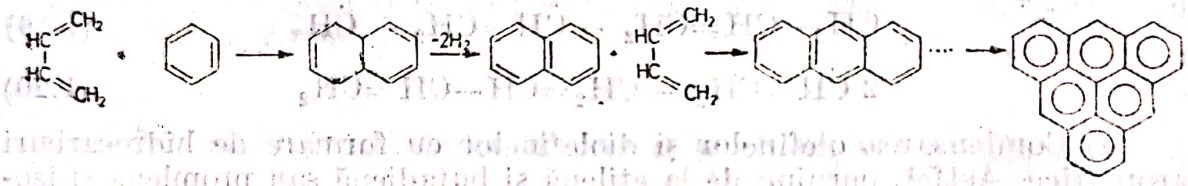
g) Ciclizarea olefinelor cu 6 atomi de carbon şi mai mulţi, urmată de dehidrogenare conduce, de asemeni, la formarea aromatelor conform reacţiei :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-R \rightarrow \text{  } + 2H_2 \qquad (1.26)$$

h) Condensarea ciclurilor aromatice între ele sau cu diolefinele (reacţii Diels-Alder în care hidrocarbura aromatică joacă rolul de filodienă)



(1.27)



(1.28)

Se formează molecule policondensate cu un conţinut foarte mic de hidrogen şi care constituie cocsul.

Reacţiile de rupere moleculară şi de dehidrogenare a hidrocarburilor parafinice, care reprezintă reacţiile principale ce au loc în cursul procesului de piroliză, sînt reacţii foarte endoterme, ele fiind favorizate de creşterea temperaturii. Reacţiile de dehidrogenare a parafinelor în olefine sînt mai puternic endoterme avînd loc la temperaturi mai ridicate (700°C faţă de 500—600°C în cazul reacţiilor de rupere moleculară). Reacţiile de rupere moleculară avînd loc în fază gazoasă cu o creştere a numărului de moli, presiunea exercită un efect negativ asupra reacţiei. De aceea se operează la presiuni totale coborîte. Pentru a reduce şi mai mult presiunea parţială a hidrocarburilor se adaugă abur în materia primă, de unde şi denumirea de piroliză sau cracare în prezenţă de vapori de apă („steam cracking").

Formarea benzenului şi a hidrocarburilor aromatice este favorizată termodinamic la temperaturi peste 500°C. Ea poate fi explicată cinetic în modul următor. Hidrocarburile aromatice deja prezente în alimentare rămîn practic netransformate avînd în vedere stabilitatea lor termică ridicată. Numai lanţurile alchilice ale hidrocarburilor aromatice suferă o rupere (dezalchilare) sau o dehidrogenare (de exemplu dehidrogenarea etilbenzenului la stiren). Majoritatea hidrocarburilor aromatice prezente în efluent provin în urma acestor reacţii de rupere a lanţurilor alchilice de nucleul aromatic. Formarea aromatelor prin dehidrogenare progresivă

a naftenelor prezente în alimentare, cum se întîmplă în cazul reformării catalitice, nu este posibilă, întrucît hidrocarburile naftenice sînt cracate înainte de a fi dehidrogenate, reacţia de cracare avînd loc la temperaturi mai scăzute. Într-o proporţie semnificativă hidrocarburile aromatice se mai formează ca urmare a reacţiilor secundare de condensare a dienelor, urmată de dehidrogenare. Dimerizarea radicalilor alchilici şi ciclizarea olefinelor intervin în proporţie redusă.

Formarea cocsului are loc lent, în timp, în condiţii normale, dar devine foarte rapidă la temperaturi de 1000°C. Ea este favorizată de existenţa aromatelor grele în alimentare şi defavorizată de prezenţa vaporilor de apă.

1.3.2. Variabile de proces

Conform cerinţelor termodinamice şi cinetice procesul de piroliză este influenţat de o serie de variabile importante ca : temperatura, timp de staţionare, presiune, raport abur/materie primă.

Temperatura. Într-un reactor tubular cum este reactorul de piroliză nu se poate vorbi de o temperatură de reacţie, întrucît nu se poate încălzi instantaneu alimentarea pînă la temperatura necesară reacţiei de rupere moleculară. Încălzirea are loc progresiv, stabilindu-se un profil de temperatură în lungul serpentinei de reacţie de la intrare către ieşire.

În figura. 13 se prezintă variaţia temperaturii produsului în lungul serpentinei de reacţie. La început temperatura creşte rapid, apoi datorită reacţiilor endoterme — cum sînt reacţiile de rupere moleculară şi dehidro-

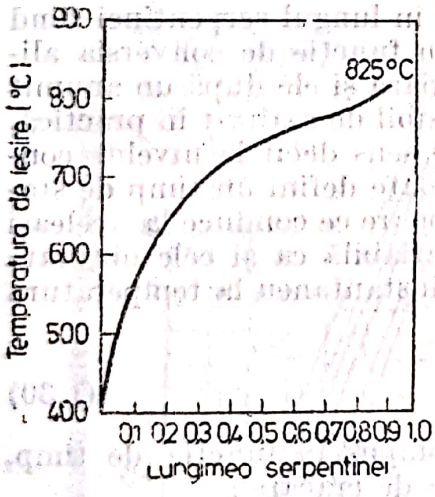


Fig. 1.13. Profilul de temperatură al unui cuptor de benzină.

Tabelul 1.12. **Influenţa temperaturii de ieşire asupra randamentelor [% gr]**

Temperatura [°C]	815	835	855
Hidrogen	0,66	0,74	0,81
Metan	13,82	15,65	17,40
Etilenă	24,71	27,06	29,17
Propilenă	17,34	16,28	14,44
Butadienă	4,18	4,17	3,99
Benzen	4,89	5,90	7,08
C'—200°C	22,64	20,89	20,01

genare a parafinelor — ea creşte lent pînă la ieşirea din reactor. În ultima porţiune a serpentinei creşterea de temperatură este ceva mai rapidă ca urmare a unor reacţii secundare exoterme care sînt cele de polimerizare a olefinelor [28]. Profilul de temperatură şi relaţia temperatură-timp de staţionare este o caracteristică a fiecărui reactor de piroliză ce se fixează prin proiect.

Scanned with OKEN Scanner

În practică, ceea ce se urmărește este temperatura de ieșire din cuptorul de reacție. Ea variază cu natura alimentării de la 750 pînă la 860°C. Cu cît alimentarea are o greutate moleculară mai mare cu atît temperatura trebuie să fie mai coborîtă. Astfel piroliza etanului are loc la 840—860°C, în timp ce la piroliza motorinei temperatura trebuie coborîtă la 760—800°C pentru a evita reacțiile intense de formare a cocsului.

Într-un cuptor de piroliză dat (deci la un timp de staționare practic constant) și folosind un raport constant abur/materie primă, creșterea temperaturii de ieșire din cuptor conduce la creșterea randamentului în etilenă, în timp ce randamentele în propilenă, butadienă și benzină de piroliză (C_5—200°C) scad. În tabelul 1.12 se prezintă influența temperaturii de ieșire asupra randamentelor în principalele produse la piroliza unei benzine cu interval de distilare 35—160°C, avînd 80% hidrocarburi parafinice [24].

Se observă o scădere a randamentului în bezina de piroliză, în schimb randamentul în benzen crește cu peste 20% la o creștere a temperaturii de 40°C.

Timp de staționare. Un timp de staționare real al materiei prime în serpentina de reacție nu se poate determina decît prin integrarea unei relații de forma :

$$d\tau = F \cdot dl/v \cdot G \qquad (1.29)$$

în care : F este secțiunea țevilor de reacție ;
l — lungimea serpentinei de reacție ;
v — volumul specific instantaneu (ocupat de 1 kg alimentare) ;
G — debitul de alimentare, kg/s.

Volumul specific instantaneu este variabil în lungul serpentinei fiind determinat de numărul de moli care variază în funcție de conversia alimentării și de temperatură și presiune care variază și ele după un anumit profil. Ca atare o asemenea integrare este imposibil de realizat în practică, iar noțiunea de timp de staționare real nu are sens decît la nivelul conceperii unui cuptor de piroliză. În schimb se poate defini un timp de staționare echivalent (τ_e) care este timpul de staționare ce conduce la aceleași randamente într-un cuptor cu temperatură variabilă ca și cele obținute în cazul în care alimentarea ar putea fi adusă instantaneu la temperatura de ieșire din cuptor (T_e) :

$$(\tau_e)_{T_e} = \int k d\tau / K_{T_e} \qquad (1.30)$$

Pornind de la ecuația dispariției unui compus în funcție de timp, pentru o reacție de ordinul 1, cum este reacția de cracare :

$$\frac{dx}{d\tau} = -kx$$

în care : k este constanta de viteză a reacției ($k = Ae^{-E/RT}$) prin integrare la temperatură constantă (T) și exprimînd fracțiunea convertită ca $\alpha = (x_0 - x)/x_0$ se obține :

$$k\tau = 2{,}3 \log \frac{x_0}{x} \text{ sau } k\tau = 2{,}3 \log \frac{1}{1-\alpha} \qquad (1.31)$$

Scanned with OKEN Scanner

Această relaţie care stabileşte un raport între conversie (α) şi timp de staţionare (τ) este valabilă numai pentru reacţii la temperatură constantă. În realitate însă temperatura variază în lungul serpentinei şi odată cu aceasta constanta de viteză (k). În definirea timpului de staţionare echivalent integrarea produsului $k\tau$ se face la o temperatură de referinţă care este cea de ieşire din cuptor (T_e).

Constantele de viteză ale hidrocarburilor individuale de la etan la n-pentan folosite frecvent ca materii prime pentru piroliză ca atare sau în amestec sînt prezentate în figura 1.14. Se observă că în domeniul de temperaturi la care are loc procesul de piroliză, viteza de transformare a reactantului se dublează la creşterea temperaturii cu 25—30°C. Constanta de viteză la aceeaşi temperatură creşte mult cu greutatea moleculară a reactantului. Pentru diferite clase de hidrocarburi cu peste 5 atomi de carbon în moleculă constantele de viteză sînt date în figura 1.15 în raport cu constanta de viteză a pentanului.

Soluţia ecuaţiei (1.31) poate fi prezentată sub forma unui grafic semilogaritmic [26], [29]. Cu ajutorul acestui grafic se poate determina conversia (α) la o anumită valoare a produsului $k\tau$ sau valoarea corespunzătoare a lui $k\tau$ pentru o conversie dată, ceea ce uşurează calculul.

Timpul de staţionare echivalent este practic constant pentru un cuptor dat dacă tipul alimentării nu diferă prea mult. Pe baza timpului de şedere echivalent, cunoscînd performanţele cuptorului la o temperatură dată pentru un anumit reactant şi constantele de viteză ale reactanţilor în funcţie de temperatură (date în fig. 1.14 şi 1.15) se poate calcula:

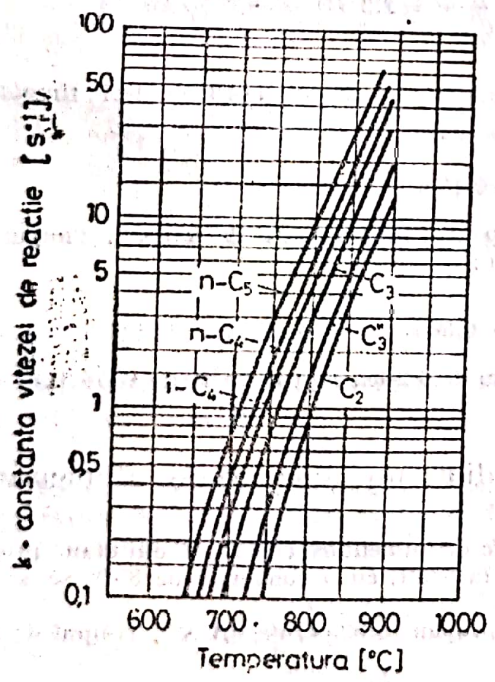


Fig. 1.14. Constantele vitezei de piroliză a hidrocarburilor uşoare.

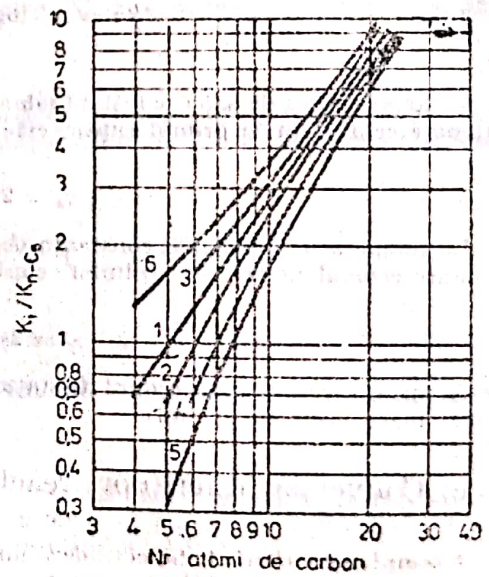


Fig. 1.15. Vitezele relative de piroliză ale hidrocarburilor în raport cu pentanul: *1* — n-parafine; *2* — parafine ramificate cu o grupă metil la carbonul 2; *3* — parafine ramificate cu 2 grupe metil la atomii de C diferiţi; *4* — alchilciclohexani; *5* — alchilciclopentani; *6* — n-olefine.

a) Temperatura de ieşire la alte conversii ale aceluiaşi reactant.

Exemplu de calcul. Se consideră că piroliza propanului are loc la temperatura de 810°C la o conversie de 70%. Care este temperatura necesară unei conversii de 85%?

$$k\tau = 2{,}3 \log \frac{1}{1 - 0{,}7} = 1{,}2$$

La temperatura de 810°C constanta de viteză a propanului $k = 3\ s^{-1}$. Timpul de staţionare echivalent este deci:

$$\tau_e = 1{,}2/3{,}0 = 0{,}4\ s$$

La o conversie de 85% în acelaşi cuptor

$$k\tau = 2{,}3 \log \frac{1}{1 - 0{,}85} = 2{,}08 \text{ iar } k = 2{,}08/0{,}4 = 5{,}2\ s^{-1}$$

Temperatura corespunzătoare acestei constante de viteză pentru propan este de 825°C.

b) Timpul de staţionare echivalent al unui reactant într-un alt cuptor, la aceeaşi conversie dar la temperaturi diferite.

Exemplu de calcul. Butanul este supus pirolizei la 835°C cu o conversie de 90% într-un cuptor dat. Care va fi timpul de şedere echivalent într-un alt cuptor de piroliză dacă *n*-butanul se converteşte tot în proporţie de 90% dar la temperatura de ieşire de 805°C?

$$k\tau = 2{,}3 \log \frac{1}{1 - 0{,}9} = 2{,}3$$

La temperatura de 835°C constanta de viteză pentru *n*-butan este de 13 s^{-1}, deci timpul de staţionare echivalent în primul cuptor este:

$$\tau_e = 2{,}3/13 = 0{,}18\ s$$

La temperatura de 805°C constanta de viteză pentru *n*-butan este de 6,5 s^{-1}. Timpul de staţionare echivalent în cazul celuilalt cuptor va fi:

$$\tau_e = 2ş{,}3/6{,}5 = 0{,}36\ s$$

Aceasta înseamnă că şi timpul de staţionare real în al 2-lea cuptor va fi de 0,36/0,18 = 2 ori mai mare decît în primul.

c) Conversia diferiţilor reactanţi dintr-un amestec de alimentare.

Exemple de calcul. 1. Se consideră un amestec de alimentare constituit din etan, propan şi butan. Cunoscînd că piroliza propanului are loc la 835°C cu o conversie de 85% să se determine conversia celorlalţi reactanţi din amestec.

Avînd în vedere constanta de viteză pentru propan la 835°C de 6,1 s^{-1}, timpul de staţionare echivalent este:

$$k\tau = 2{,}3 \log \frac{1}{1 - 0{,}85} = 1{,}95 \qquad \tau = 1{,}95/6{,}1 = 0{,}32\ s$$

Scanned with OKEN Scanner

Conversia etanului la acest timp de staționare echivalent, cunoscînd că la 835°C constanta de viteză pentru etan este $k = 2{,}4\ s^{-1}$;

$$k\tau = 2{,}4 \cdot 0{,}32 = 0{,}768 = 2{,}3 \log \frac{1}{1-\alpha} \text{ de unde } \alpha = 0{,}49 \text{ sau } 49\,\%$$

Conversia *n*-butanului în aceste condiții, cunoscînd că la 835°C constanta de viteză pentru *n*-butan este 13 s^{-1}:

$$2{,}3 \log \frac{1}{1-\alpha} = 13 \cdot 0{,}32 = 4{,}16 \text{ de unde } \alpha = 0{,}983 \text{ sau } 98{,}3\,\%$$

2. Considerînd un amestec de hidrocarburi parafinice și naftenice și cunoscînd că la temperatura de ieșire din zona de reacție de 850°C conversia hidrocarburilor parafinice este de 99%, se cere să se determine cît din naftene s-au convertit.

Admițînd că pentru hidrocarburi parafinice la 850°C constanta de viteză este de 30 s^{-1} se determină timpul de staționare echivalent

$$k\tau = 2{,}3 \log \frac{1}{1-0{,}99} = 4{,}6 \text{ de unde } \tau = 4{,}6/30 = 0{,}15\ s$$

Conversia naftenelor în aceste condiții admițînd că pentru naftene la 850°C constanta de viteză este 4 s^{-1}

$$2{,}3 \log \frac{1}{1-\alpha} = 4 \cdot 0{,}15 = 0{,}60 \text{ de unde } \alpha = 0{,}54 \text{ sau } 54\,\%$$

d) Temperatura de ieșire la o anumită conversie a unui reactant într-un cuptor cu altă destinație.

Exemplu de calcul. Admițînd că într-un cuptor cu timp de staționare echivalent de 0,33 s se dorește să se pirolizeze *n*-butan la o conversie de 90%, să se determine temperatura de ieșire din cuptor.

$$k\tau = 2{,}3 \log \frac{1}{1-0{,}90} = 2{,}3 \text{ de unde } k = 2{,}3/0{,}33 = 7\ s^{-1}$$

Această viteză de reacție pentru piroliza *n*-butanului corespunde temperaturii de 805°C.

e) Conversia unui reactant la o anumită temperatură într-un cuptor cu altă destinație.

Exemplu de calcul. Se cere conversia etanului considerînd că piroliza acestuia are loc la temperatura de 840°C într-un cuptor de benzină cu timp de staționare echivalent de 0,15 s.

Constanta de viteză pentru piroliza etanului la 850°C $k = 5\ s^{-1}$

$$2{,}3 \log \frac{1}{1-\alpha} = 5 \cdot 0{,}15 = 0{,}75 \text{ de unde } \alpha = 0{,}52 \text{ sau } 52\,\%$$

Rezultă că nu este economic a efectua piroliza etanului într-un cuptor de benzină, întrucît chiar la temperaturi ridicate de ieșire din cuptor, conversia etanului este scăzută, ceea ce conduce la recircularea unor cantități mari de etan. Totuși în anumite cazuri pentru a nu pre-

Scanned with OKEN Scanner

vedea o rezervă la cuptorul de etan recirculat, se poate admite ca în timpul decocsării cuptorului de etan, acesta să fie supus pirolizei în cuptoarele de benzină. Considerente de ordin economic trebuie să decidă în acest caz.

Pentru un calcul aproximativ al timpului efectiv de staţionare se consideră că el variază proporţional în lungul serpentinei şi se ia ca medie între condiţiile de intrare şi ieşire din zona de reacţie :

$$\tau_m = L/v_m \qquad (1.32)$$

unde : L este lungimea serpentinei de reacţie, m ;
v_m — viteza medie între condiţiile de intrare şi de ieşire, m/s.
Faţă de timpul de staţionare integrat, timpul de staţionare astfel calculat dă diferenţe de 10—20%.

Timpul de staţionare capătă o mare importanţă în cazul alimentărilor lichide. Astfel, la piroliza etanului sau a propanului, variaţia timpului de staţionare de la 0,4 s la 1,2 s nu conduce la variaţii mari ale randamentelor în produse. În schimb, la piroliza benzinei sau motorinei variaţii mici ale timpului de staţionare (de exemplu de la 0,2 s la 0,3 s) conduc la scăderea importantă a randamentelor în olefine, ca urmare a reacţilor secundare de descompunere a acestora. Ideal ar fi ca materia primă să fie adusă instantaneu la temperatura de reacţie, ceea ce nu este realizabil practic.

În principiu, cu cît timpul de staţionare este mai scăzut, cu atît creşte selectivitatea faţă de etilenă. Dar scăderea timpului de staţionare trebuie compensată de creşterea temperaturii, întrucît într-un timp mai scurt trebuie furnizată întreaga cantitate de căldură necesară reacţiilor endoterme de rupere moleculară şi dehidrogenare a parafinelor. Odată cu scăderea timpului de staţionare randamentul în benzen creşte considerabil, dar cantitatea de benzină de piroliză scade. În figura 1.16 se arată influenţa timpului de staţionare asupra randamentului în etilenă la diferite temperaturi, cuprinse între 800 şi 895°C la piroliza benzinei. Se observă că fiecărei temperaturi de ieşire din cuptorul de piroliză îi corespunde un timp de staţionare optim. Scăderea timpului de staţionare, respectiv creşterea temperaturii este limitată însă de alte considerente cum ar fi limita de rezistenţă a materialului ţevilor. În general majoritatea cuptoarelor de piroliză a fracţiunilor de benzină operează la timpi de staţionare de 0,2—0,4 s. *Kellog* a dezvoltat un cuptor de piroliză, aşa zis de „milisecunde" cu un timp de staţionare de 0,01—0,1 s. Un asemenea tip de cuptor este în curs de realizare industrială [30].

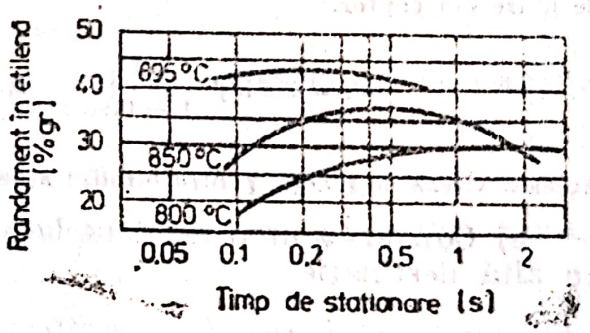


Fig. 1.16. Influenţa timpului de staţionare asupra randamentului în C_2 la diferite temperaturi.

Presiunea. Conform cerinţelor termodinamice reacţiile de cracare şi dehidrogenare a parafinelor care conduc la olefine sînt favorizate de presiuni scăzute. Din această cauză presiunea la ieşirea din serpentina de

Scanned with OKEN Scanner

reacție este puțin superioară presiunii atmosferice, fiind determinată de pierderile de presiune din aval, astfel încît la aspirația compresorului de gaz cracat să se evite pătrunderea aerului.

Reacțiile secundare care conduc la producerea de hidrocarburi aromatice și la formarea cocsului sînt influențate mai mult de presiunea parțială a hidrocarburilor decît reacțiile primare. Presiunile scăzute defavorizează aceste reacții. În scopul reducerii presiunii parțiale a hidrocarburilor alimentarea se diluează cu abur.

Presiunea de intrare în serpentina de reacție este funcție de pierderea de presiune în țevi. Aceasta la rîndul ei depinde de dispunerea țevilor de reacție și de diametrul acestora. Ea este cuprinsă în general între 2 și 3 at. Tendința este de a realiza pierderi de presiune cît mai mici, ceea ce se realizează prin scurtarea lungimii serpentinei, respectiv reducerea timpului de staționare.

Raport abur/materie primă. Această variabilă alături de temperatură și timp de staționare reprezintă una dintre principalele variabile de operare. Pe lîngă rolul de scădere a presiunii parțiale a hidrocarburilor în amestecul de alimentare, aburul de diluție mai îndeplinește următoarele funcțiuni :

— furnizează căldură în amestecul de alimentare ;

— reduce temperatura metalului țevii datorită conductibilității sale ridicate ;

— împiedică formarea cocsului prin efectul oxidant asupra metalului țevilor, micșorînd efectul catalitic al Ni din țevi care favorizează reacția de formare a cocsului.

Într-o oarecare măsură aburul contribuie și la eliminarea parțială a cocsului din țevi prin formarea gazului de apă conform reacției :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad (1.33)$$

Din punct de vedere termodinamic reacția are loc însă la temperaturi ridicate (în jur de 980°C), astfel încît această funcție a aburului de diluție este minoră.

Odată cu creșterea raportului abur/materie primă, randamentul în etilenă crește. Din motive economice însă acest raport este limitat la 0,2—0,3 kg/kg în cazul hidrocarburilor gazoase (etan, propan) și la 0,5—0,6 kg/kg în cazul fracțiunilor lichide ușoare. Un raport mare de abur micșorează capacitatea cuptorului, iar pe de altă parte conduce la costuri de operare mai ridicate, întrucît el trebuie produs, apoi condensat și răcit.

1.3.3. Severitatea de cracare

S-a căutat a se găsi o variabilă globală, măsurabilă, care să cuprindă influența tuturor variabilelor de mai sus asupra randamentelor în produse de piroliză. În acest fel s-a ajuns la noțiunea de severitate de cracare a cărei definiție variază de la un licențiator la altul și depinde de natura materiei prime ce se supune pirolizei. Astfel, în cazul etanului sau propanului, severitatea de cracare poate fi exprimată convenabil prin conversia mate-

Scanned with OKEN Scanner

riei prime, respectiv prin fracțiunea de etan sau propan transformat [31]. La piroliza amestecurilor complexe de hidrocarburi, cum este cazul fracțiilor petroliere lichide, determinarea conversiei materiei prime este dificilă ca urmare a numărului mare de componenți și de reacții de descompunere care conduc și la componenți prezenți în materia primă. În acest caz severitatea de cracare se poate exprima cel mai simplu sub forma randamentului în etilenă la o trecere, respectiv cantitatea de etilenă din efluent raportată la materia primă supusă pirolizei. Acest mod de măsurare a severității de cracare nu ține seama de compoziția alimentării.

În mod curent se utilizează drept măsură a severității de cracare raportul propilenă/etilenă. Cu cît severitatea crește acest raport se micșorează, variind în mod obișnuit între 0,4 și 0,6. Și acest indicator este convențional, întrucît condiții de piroliză care conduc la un raport propilenă/etilenă satisfăcător pentru o anumită materie primă, pot fi prea severe pentru o altă materie primă. Un alt mod de exprimare a severității de operare este randamentul în hidrocarburi C_3 și mai ușoare sau C_4 și mai ușoare. Mai frecvent se utilizează randamentul în hidrocarburi C_3 și mai ușoare, întrucît componenții C_3 nu există practic în benzină, ci rezultă ca urmare a reacțiilor de descompunere. Și acest mod de măsurare, deși mai convenabil decît celelalte, are o serie de neajunsuri. Randamentul în hidrocarburi C_3 și mai ușoare poate fi același la diferite severități de cracare, ca urmare a faptului că în condițiile industriale el trece printr-un maxim, după care începe să scadă. Aceasta se explică prin faptul că la o anumită severitate de cracare nu se mai descompune materia primă, ci produsele de reacție — în special olefinele C_3 și C_4 — care conduc la cantități suplimentare mici de etilenă, dar și la produse de condensare și cocs.

Severitatea de cracare în cazul amestecurilor complexe de hidrocarburi se poate exprima, tot convențional, și sub forma gradului de nesaturare a benzinei de piroliză (fracția C_{5+}) determinat ca raport hidrogen/carbon [30]. Cu creșterea severității de cracare conținutul de hidrogen din fracția C_{5+} scade ca urmare a reacțiilor de dehidrogenare a fazei lichide. Cînd raportul hidrogen/carbon ajunge la aprox. 1,05—1,07 sistemul se apropie de condițiile incipiente de formare a cocsului cu viteze mari. Această măsură a severității de cracare este și ea aproximativă.

S-a propus ca măsură a severității de cracare un indice numit „parametru de coliziune moleculară" (MCP — Molecular Collision Parameter) [32], [36] definit prin relația :

$$\mathrm{MCP} = \int_{\tau_1}^{\tau_f} = p_{HC}^2 \cdot T^{-1,5} \mathrm{d}\tau \qquad (1.34)$$

în care : p este presiunea parțială a hidrocarburilor, psi ;
T — temperatura absolută ;
τ_1 — timp de staționare la o conversie de 1% a alimentării, s ;
τ_f — timp de staționare total pînă la ieșire, s.

Pentru a realiza interdependența dintre temperatura de reacție și timpul de staționare ca în cazul hidrocarburilor individuale, Zdonik și

Scanned with OKEN Scanner

colaboratorii săi [27] au găsit o formă de exprimare a severității de cracare ca *„funcție cinetică de severitate"* (KSF-Kinetic Severity Function) definită prin :

$$KSF = k_5 d\tau \tag{1.35}$$

unde : k_5 — constanta vitezei de reacție pentru *n*-pentan, s ;
τ — timpul de staționare, s.

Funcția cinetică de severitate, după concepția autorilor, este raportată la conversia *n*-pentanului. Astfel, de exemplu, la 90% conversie pentru *n*-pentan funcția de severitate este 2,3 conform relației (1.31). Deci dacă o materie primă este pirolizată la o funcție de severitate 2,3 înseamnă că procesul are loc în aceleași condiții de temperatură și timp de staționare ca și în cazul pirolizei *n*-pentanului la 90% conversie. A fost ales *n*-pentanul drept component de referință, întrucît el este în mod frecvent prezent în materia primă, cît și în produsele de reacție, dar nu se formează în cursul reacțiilor de piroliză.

Funcția cinetică de severitate poate fi determinată și direct, pe cale experimentală, dacă există posibilitatea măsurării concentrației relativ mici din această hidrocarbură în alimentare (C_1) și în efluent (C_2)

$$KSF = 2{,}3 \log (C_1/C_2) \tag{1.36}$$

Conform relației (1.35) o anumită funcție cinetică de severitate (care este produsul $k\tau$) se poate obține printr-o combinație de valori ale temperaturii (exprimată sub forma constantei de viteză k) și timpului de staționare. În figura 1.17 se prezintă interdependența dintre temperatura de ieșire din zona de reacție și timpul de staționare pentru o funcție de severitate constantă (KSF = 3).

Cu ajutorul funcției cinetice de severitate astfel definite se pot compara conversiile în produse obținute în diferite condiții de piroliză.

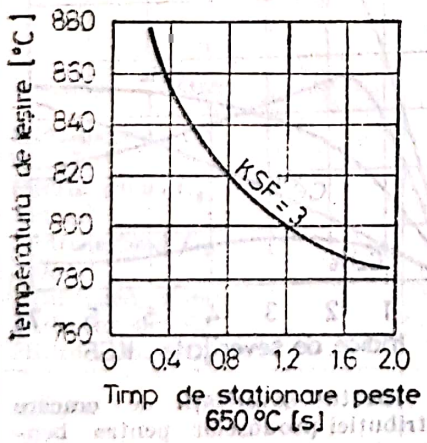


Fig. 1.17. Relația dintre temperatura de ieșire și timpul de staționare peste 650°C.

Exemplu de calcul. Un cuptor de benzină este proiectat pentru o funcție cinetică de severitate de 1,6 la temperatura de ieșire din zona de reacție de 800°C. Care este temperatura de ieșire în cazul unei funcții cinetice de severitate de 2,5 ?

Conversia *n*-pentanului la funcția de severitate 1,6 este

$$1{,}6 = 2{,}3 \log \frac{1}{1-\alpha} \quad \text{de unde } \alpha = 0{,}8 \text{ respectiv } 80\%$$

Constanța de viteză a *n*-pentanului la 800 C este $k = 8\ s^{-1}$ (fig. 1.14) iar timpul de staționare echivalent :

$$\tau_e = k\tau/k_{800} = 1{,}6/8 = 0{,}2\ s$$

Pentru a realiza o funcție de severitate de 2,5 la același timp de staționare echivalent, consanta de viteză trebuie să fie

$$k = k\tau/\tau_e = 2{,}5/0{,}2 = 12{,}5\ s^{-1}$$

Acestei constante de viteză îi corespunde o temperatură de ieșire din zona de reacție de 815°C.

Scanned with OKEN Scanner

Funcţia cinetică de severitate care cuprinde interdependenţa dintre două variabile importante (temperatura de ieşire din zona de reacţie şi timpul de staţionare echivalent) este foarte utilă în proiectare pentru o orientare asupra alegerii variantei optime de dimensionare a serpentinei de reacţie.

În practică, severitatea de cracare se apreciază urmărind temperatura de ieşire din zona de reacţie a cuptorului, întrucît pentru un cuptor existent timpul de staţionare echivalent este o caracteristică a cuptorului. Operatorul poate varia deci severitatea de cracare acţionînd numai asupra temperaturii de ieşire din zona de reacţie şi asupra raportului abur/materie primă. Acesta din urmă nu poate fi însă modificat decît în limite mici, datorită considerentelor de ordin economic. Pentru o benzină de distilare primară severitatea de cracare poate fi definită în cazul unui cuptor cu timp de staţionare de 0,3 s astfel :

Severitate	Funcţia cinetică	Temperatura de ieşire [°C]
— scăzută	0,8—8,0	800—820
— medie	1,0—2,5	820—840
— ridicată	2,5—3,5	840—850

Efectul severităţii de cracare asupra distribuţiei produselor principale pentru o benzină tipică de alimentare este arătat în figura 1.18. Se observă că în timp ce etilena creşte iniţial rapid şi apoi în proporţie mai mică cu creşterea severităţii de cracare, celelalte 2 olefine — propilena şi *1,3*-butadiena — trec printr-un maxim la o funcţie cinetică de 1,7 în cazul propilenei şi 2,3 în cazul *1,3*-butadienei. Metanul şi benzenul cresc continuu cu severitatea de cracare. Diagrama poate fi împărţită în trei zone distincte. În *zona 1* cu KFS pînă la 1 au loc, în principal, reacţii de descompunere a hidrocarburilor saturate din materia primă. Butadiena rezultînd ca urmare a unor reacţii secundare, cantităţile de butadienă sînt mici. În *zona 2* cu KSF pînă la 2—2,5 reacţiile primare de formare a olefinelor continuă, ceea ce se remarcă prin scăderea cantităţii de benzină, dar devin dominante reacţiile secundare care pot fi clasificate în trei grupe :

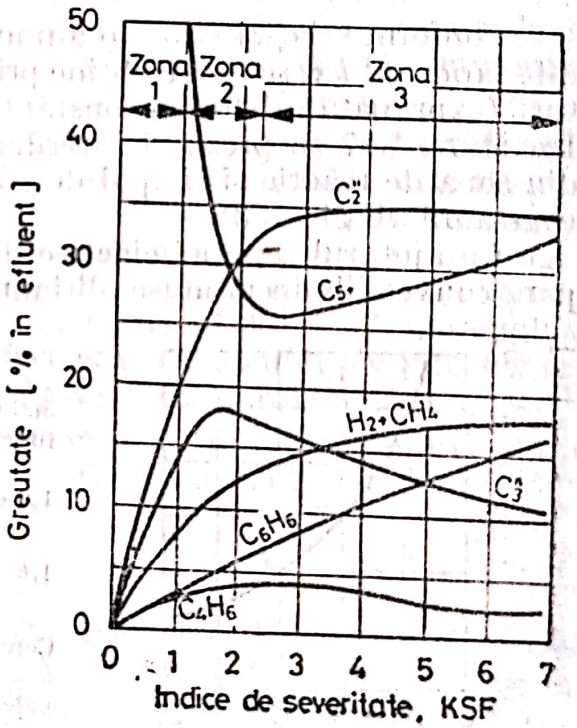


Fig. 1.18. Efectul severităţii de cracare asupra distribuţiei produselor pentru benzină.

— reacţii de descompunere a olefinelor ;

— reacţii de hidrogenare şi dehidrogenare a olefinelor produse cu formare de parafine, diolefine şi acetilene ;

— reacţii de condensare ce conduc la cicloolefine şi aromate.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţiile secundare de descompunere au loc cu viteze mari numai la concentraţii mici de produse primare, întrucît olefinele formate sînt mai stabile decît produsele primare. Reacţiile de hidrogenare şi dehidrogenare sînt limitate ca urmare a presiunii parţiale scăzute a olefinelor şi hidrogenului. Degradarea olefinelor în produse de condensare are loc, de asemenea, cu viteză mică datorită presiunii parţiale scăzute a acestora. Ca urmare, concentraţiile hidrogenului, metanului şi etilenei continuă să crească, deşi cu viteză ceva mai redusă decît în prima zonă. Propilena trece printr-un maxim, care arată că viteza reacţiei de descompunere începe să devină mai mare decît cea a reacţiei de formare. Butadiena creşte rapid la începutul zonei, după care creşterea devine lentă. Randamentul în benzen creşte continuu. În *zona 3* cu KSF peste 2,5 practic reacţiile primare s-au terminat şi schimbările în repartiţia produselor au loc pe seama reacţiilor secundare. Benzina trece printr-un minim ca urmare a consumării hidrocarburilor saturate din alimentare, apoi continuă să crească datorită formării hidrocarburilor aromatice — constituenţii principali ai benzine de piroliză şi care se formează prin degradarea propilenei şi butadienei (vezi reacţiile 1.21, 1.22, 1.23). Concentraţia etilenei trece printr-un maxim la KSF = 5, severitate la care viteza de degradare a etilenei depăşeşte pe cea de formare din olefine superioare. Concentraţiile metanului şi hidrogenului continuă să crească. De asemeni randamentul în benzen creşte continuu.

Influenţa severităţii de cracare asupra compoziţiei benzinei de piroliză este arătată în tabelul 1.13, unde severitatea de cracare este exprimată ca randament în etilenă [32].

Tabelul 1.13. **Influenţa severităţii de cracare asupra compoziţiei benzinei de piroliză**

Component	Severitate de cracare [% etilenă]					
	Scăzută : 24,4%		Medie : 28,5%		Ridicată : 33,4%	
	% din alimentare	Compoziţie [%]	% din alimentare	Compoziţie [%]	% din alimentare	Compoziţie [%]
Hidrocarburi C_5		20,9		13,8		4,0
Benzen	6,1	24,5	7,2	31,8	7,5	46,0
Hidrocarburi C_6		10,4		7,5		2,0
Toluen	4,7	18,9	4,4	19,4	3,2	19,6
Hidrocarburi C_7		7,0		4,5		1,0
Xileni	0,75	3,0	1,4	6,2	1,5	9,2
Etilbenzen, stiren	1,7	2,8	1,2	5,3	1,2	7,4
Hidrocarburi C_8		3,6		2,0		1,0
Hidrocarburi C_9		8,9		9,5		9,8
Total :	24,90	100,0	22,6	100,0	16,3	100,0
% aromate în benzină		49,2		62,7		82,2

Se observă că odată cu creşterea severităţii, cantitatea de benzină de piroliză scade, dar conţinutul în aromate creşte foarte mult (de la 49,2 la 82,2%). În valori absolute faţă de alimentare cantitatea de benzen

Scanned with OKEN Scanner

crește cu circa 23% (de la 6,1 la 7,5), în timp ce cantitatea de toluen scade ca urmare a reacțiilor de dezalchilare și disproporționare. Cantitatea de xileni crește.

Creșterea severității de cracare duce la selectivități și randamente ridicate în etilenă. Ea nu poate fi însă împinsă prea departe, întrucît conduce la fluxuri termice mari și temperaturi ridicate ale peretelui țevii. În practică temperatura peretelui țevii este limitată la 1050—1100°C, ceea ce corespunde unor fluxuri termice de 70—80 000 kcal/m², h. Pe de altă parte, la fluxuri termice ridicate au loc depuneri importante de cocs pe pereții interiori ai țevilor cuptorului. Exploatarea la severități foarte ridicate este neeconomică întrucît micșorează mult durata de funcționare între 2 decocsări ale cuptorului (de la 1—2 luni la cîteva săptămîni).

Pentru a putea atinge severități mari de cracare la timp de staționare scăzut s-au realizat cuptoare cu serpentine scurte și diametrul interior al țevii mic (50—60 mm). Prin reducerea diametrului a putut fi crescută încărcarea termică fără a se depăși limita de temperaturi admisă de materialul țevilor. În figura 1.19 se prezintă efectul diametrului interior al țevii d, asupra randamentului în etilenă la piroliza unei benzine cu interval de fierbere 35—135°C și compoziția chimică (% gr) : *n*-parafine 47 ; *i*-parafine 37 ; naftene 11 ; aromate 5, cu un raport abur/materie primă de 0,6 kg/kg [24].

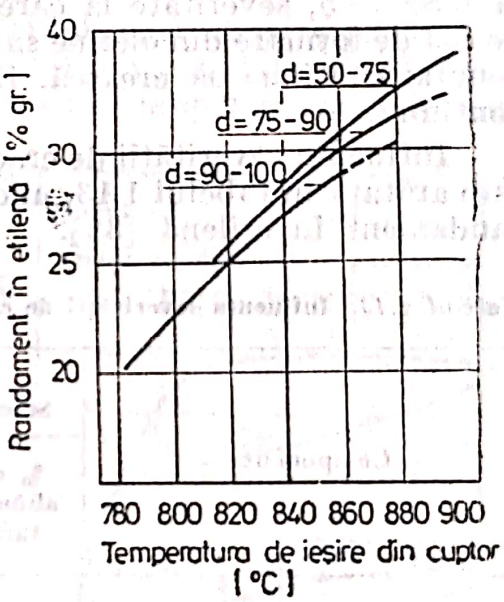


Fig. 1.19. Efectul diametrului interior al țevii asupra randamentului în etilenă.

Se observă că prin scăderea diametrului interior al țevii se poate mări temperatura de ieșire din zona de reacție cu creșterea corespunzătoare a randamentului în etilenă. Aceasta se datorește reducerii timpului de staționare și creșterii încărcării termice după cum urmează

- Diametrul interior al țevii [mm]=90—100;75—90;60—75
- Timp de staționare [s] = 0,9 0,65; 0,35
- Încărcare termică [kcal/m²h] = 65000; 75000; 90000

Prin scăderea diametrului țevii capacitatea cuptorului s-a putut menține, ba chiar crește prin introducerea unui număr mare de serpentine în paralel.

1.3.4. Influența materiei prime

Drept materii prime pentru piroliză se pot utiliza hidrocarburi pornind de la etan, propan și mergînd pînă la fracții lichide de benzină și chiar motorină. Randamentul în etilenă crește cu cît greutatea moleculară a alimentării este mai scăzută, respectiv cu cît raportul hidrogen/carbon

Scanned with OKEN Scanner

este mai ridicat. La piroliza fracțiunilor lichide cresc mult randamentele în subproduse și mai ales în benzină de piroliză care reprezintă un concentrat aromatic.

În tabelul 1.14 se prezintă randamentele în produse de piroliză în funcție de natura alimentării, în condiții severe de operare și cu recircularea etanului [33].

Tabelul 1.14. **Randamente în produse în funcție de natura alimentării [% gr. față de alimentare]**

Produse \ Alimentare	Etan	Propan	*n*-Butan	Benzină DA	Rafinat $C_6 - C_8$	Motorină DA
Hidrogen (95% vol)	8,8	2,3	1,6	1,5	1,3	0,9
Metan	6,3	27,5	22,0	17,2	15,0	11,2
Etilenă	77,8	42,0	40,0	33,6	29,6	26,0
Propilenă	2,8	16,8	17,3	15,6	19,7	16,1
Butadienă	1,9	3,0	3,5	4,5	5,0	4,5
Alte hidrocarburi C_4	0,7	1,3	6,8	4,2	8,2	4,8
Benzină C_5—200°C	1,7	6,6	7,1	18,7	17,7	18,4
— Benzen	0,9	2,5	3,0	6,7	4,7	6,0
— Toluen	0,1	0,5	0,8	3,4	2,7	2,9
— Xileni + EB	—	—	0,4	1,8	1,2	2,2
— Nearomate	0,7	3,6	2,9	6,8	9,1	7,3
Ulei combustibil	—	0,5	1,7	3,5	3,5	18,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

La piroliza etanului se obține un randament ridicat în etilenă și hidrogen întrucît predomină reacția de dehidrogenare. Randamentele în celelalte produse sînt foarte mici. Practic nu se formează hidrocarburi aromatice. Se lucrează la conversii de 60%, ceea ce conduce la un randament în etilenă de circa 80%. La conversii mai ridicate la o trecere scade selectivitatea.

La piroliza propanului pe lîngă etilenă rezultă și propilenă într-un raport ce variază cu conversia. La o conversie de 90% la o trecere și cu recircularea etanului, randamentul final în etilenă este de circa 45%, iar randamentul în propilenă de 17%. Pentru a obține cantitatea sporită de propilenă se operează cu conversii scăzute (la 75% conversie, randamentul în propilenă este de 25%). Cantitățile de fracție C_4 și benzină de piroliză sînt mici. Piroliza *n*-butanului conduce la cantități ceva mai mari de benzină și respectiv aromate.

Cantități apreciabile de hidrocarburi aromatice se obțin la piroliza benzinei de distilare atmosferică. Randamentul în total aromate este de 11% pînă la 12% din care benzen 6,2—6,8%, toluen 3,2—3,4% și xileni 1,6—1,8%. Randamentul în etilenă este de 29—33%, iar raportul propilenă/etilenă 0,4 pînă la 0,5. Randamentele mai scăzute în aromate la piroliza rafinatului C_6—C_8 se explică prin neexistența hidrocarburilor aromatice în alimentare.

La piroliza motorinei condițiile de operare sînt mai greu de definit datorită constituției complexe și variabile în funcție de originea țițeiului. Ele trebuie să țină seama de tendința de cocsare a hidrocarburilor aromatice grele prezente în motorină. În funcție de severitate se pot obține

Scanned with OKEN Scanner

randamente în etilenă de 22% pînă la 26% [34]. Randamentele în hidrocarburi aromatice sînt apropiate de cele obținute la piroliza benzinei. Raportul benzen/toluen/xileni variază între 5/3/1 la severități ridicate și 2/2/1 la severități scăzute. Odată cu creșterea severității de cracare crește mult randamentul în benzen. Cantitățile de xileni practic nu depind de severitatea de cracare. La piroliza motorinei rezultă cantități mari de ulei combustibil (fracție cu inițial de fierbere > 200°C), cu un pronunțat caracter aromatic și conținînd asfaltene și hidrocarburi aromatice condensate, care produc depuneri. El poate fi utilizat drept combustibil pentru producerea aburului sau ca materie primă pentru fabricarea cocsului de petrol și a negrului de fum [35], [36].

Utilizarea pe plan mondial a diferitelor materii prime pentru piroliză variază în funcție de resurse. Astfel, în S.U.A., care dispune de zăcăminte importante de gaze naturale, se utilizează încă pe scară largă piroliza etanului și propanului. Aproximativ 60% din etilenă se produce folosind gaze naturale. În Europa și Japonia se folosesc fracțiuni lichide în proporție de 90%. *n*-Butanul nu este utilizat frecvent pentru piroliză, ci în alte scopuri petrochimice (cauciuc sintetic). Benzinele utilizate diferă mult ca densitate, interval de fierbere și analiza PONA. La un conținut ridicat de parafine (nu *i*-parafine) se obțin randamente mari în etilenă. *i*-Parafinele favorizează formarea propilenei. Randamentul în butadienă crește cu conținutul de naftene în benzină. Conținutul de hidrocarburi aromatice în benzina de alimentare poate varia de la 2% la 7%. Avînd stabilitate termică ridicată, ele contribuie la creșterea randamentelor în hidrocarburi aromatice și nu influențează randamentul în etilenă. Motorina se utilizează în măsură redusă ca materie primă pentru producția de etilenă și hidrocarburi aromatice. Avînd în vedere însă scăderea în timp a necesarului de gaze naturale în S U A, tendința folosirii motorinei pentru piroliză se va accentua în următorii ani [34].

După criza petrolului din 1973 s-a pus problema utilizării țițeiului brut pentru piroliză. Dificultățile legate de prezența asfaltenelor se amplifică față de motorină, întrucît conținutul acestora poate ajunge pînă la 18%. De asemenea raportul H/C este mai scăzut ca în cazul benzinelor (1,5—1,9 față de 2,0—2,3) ceea ce conduce la producții mici de etilenă Nu este de prevăzut ca țițeiul să înlocuiască în viitor benzina ca materie primă pentru piroliză.

1.3.5. Tehnologii utilizate

Conform cerințelor termodinamice și cinetice, materia primă supusă pirolizei trebuie adusă într-un timp cît mai scurt posibil la temperatura de reacție de 820—860°C. Pentru a răspunde acestui imperativ în perioada 1950—1975 s-au propus diverse procedee care diferă în special prin modul în care este transmisă căldura și anume : prin suprafață de transfer (cuptoare tubulare), cu purtător de căldură (nisip, bile ceramice, particule de cocs), prin combustie parțială sau cu arc electric. Dintre aceste procedee singurul care a fost aplicat industrial pe scară largă este procedeul cu cuptor tubular. Celelalte procedee prezintă doar un interes istoric.

Scanned with OKEN Scanner

În figura 1.20 se prezintă o schemă clasică, mult simplificată a unei instalaţii de piroliză a benzinei cu cuptor tubular, inclusiv separarea gazelor de piroliză.

Materia primă intră în zona de convecţie a cuptorului unde este preîncălzită, apoi vaporizată prin injecţie de abur de diluţie şi preîncălzită în continuare pînă la 580—600°C, temperatură cu care intră în serpentina de reacţie situată în zona de radiaţie. În zona de convecţie situată în partea superioară a cuptorului, preîncălzirea are loc pe seama căldurii conţinute în gazele arse înainte de a fi evacuate la coş. În această zonă are loc totodată preîncălzirea apei de alimentare a cazanelor de abur şi supraîncălzirea aburului de înaltă presiune generat pe seama căldurii efluentului de reacţie. În zona de radiaţie temperatura materiei prime creşte în lungul serpentinei de reacţie pînă la circa 850°C după un anumit profil. Aici au loc reacţiile de endoterme cracare şi hidrogenare, iar căldura necesară reacţiilor este transmisă prin radiaţie de la pereţii încălziţi de flacăra arzătoarelor montate în pereţi sau podea.

În figura 1.21 se prezintă o vedere izometrică a unui cuptor de piroliză cu ţevi verticale, împreună cu răcitorul de gaz cracat şi generatorul de abur de înaltă presiune.

La ieşirea din cuptorul de piroliză efluentul este răcit brusc în 2 etape. În prima etapă răcirea se face indirect pînă la circa 450°C într-un cazan recuperator în care se generează abur de înaltă presiune, iar în etapa a 2-a gazele de piroliză sînt răcite în continuare pînă la circa 200°C prin injecţie de fracţiuni grele (denumite ulei combustibil) ce rezultă în cursul procesului de piroliză. Gazele intră apoi într-o coloană, aşa numită „de fracţionare primară" unde în bază se separă fracţiunile grele de ulei combustibil, iar mai sus fracţia de benzină de piroliză şi apa provenită din condensarea aburului de diluţie. Răcirea vaporilor în coloană se realizează în partea de jos cu ulei combustibil, iar în partea de sus cu apă, ambele în circuit închis. Amestecul de benzină şi apă care iese din partea superioară a coloanei este separat în cele 2 faze. Benzina se trimite în parte ca reflux în zona inferioară a coloanei pentru a împiedica antrenarea fracţiunilor grele cu gazele de piroliză. Excesul de benzină de piroliză, după stripare într-o altă coloană, este trimis la depozit în vederea prelucrării ulterioare pentru separarea aromatelor BTX. Excesul de ulei combustibil din bază şi excesul de apă se evacuează continuu. Apa serveşte pentru generarea aburului de diluţie după o prealabilă purificare de fracţiile petroliere conţinute.

Amestecul gazos care părăseşte coloana pe vîrf conţine un număr mare de constituenţi (hidrogen, metan, etilenă, etan, acetilenă, propilenă propan, metilacetilenă, propadienă şi fracţie C_4) care trebuie purificaţi sau îndepărtaţi. Ţinînd seama că unii dintre constituenţi au temperaturile de fierbere foarte coborîte la presiunea atmosferică (—161,6°C a metanului, —103,7°C a etilenei şi —88,9°C a etanului) condensarea lor la temperatură normală în vederea separării prin fracţionare reclamă temperaturi extrem de scăzute. De aceea separarea trebuie făcută la presiuni de 32—34 bar la temperaturi de pînă la —99°C ce pot fi realizate cu ciclurile frigorifice de propilenă şi etilenă. Compresia gazelor pînă la presiunea necesară separării se realizează cu compresoare centrifugale în mai multe trepte (4 sau 5), cu răcire intermediară, pentru a evita încălzirea excesivă care ar conduce la polimerizarea dienelor prezente. Între treptele de com-

Scanned with OKEN Scanner

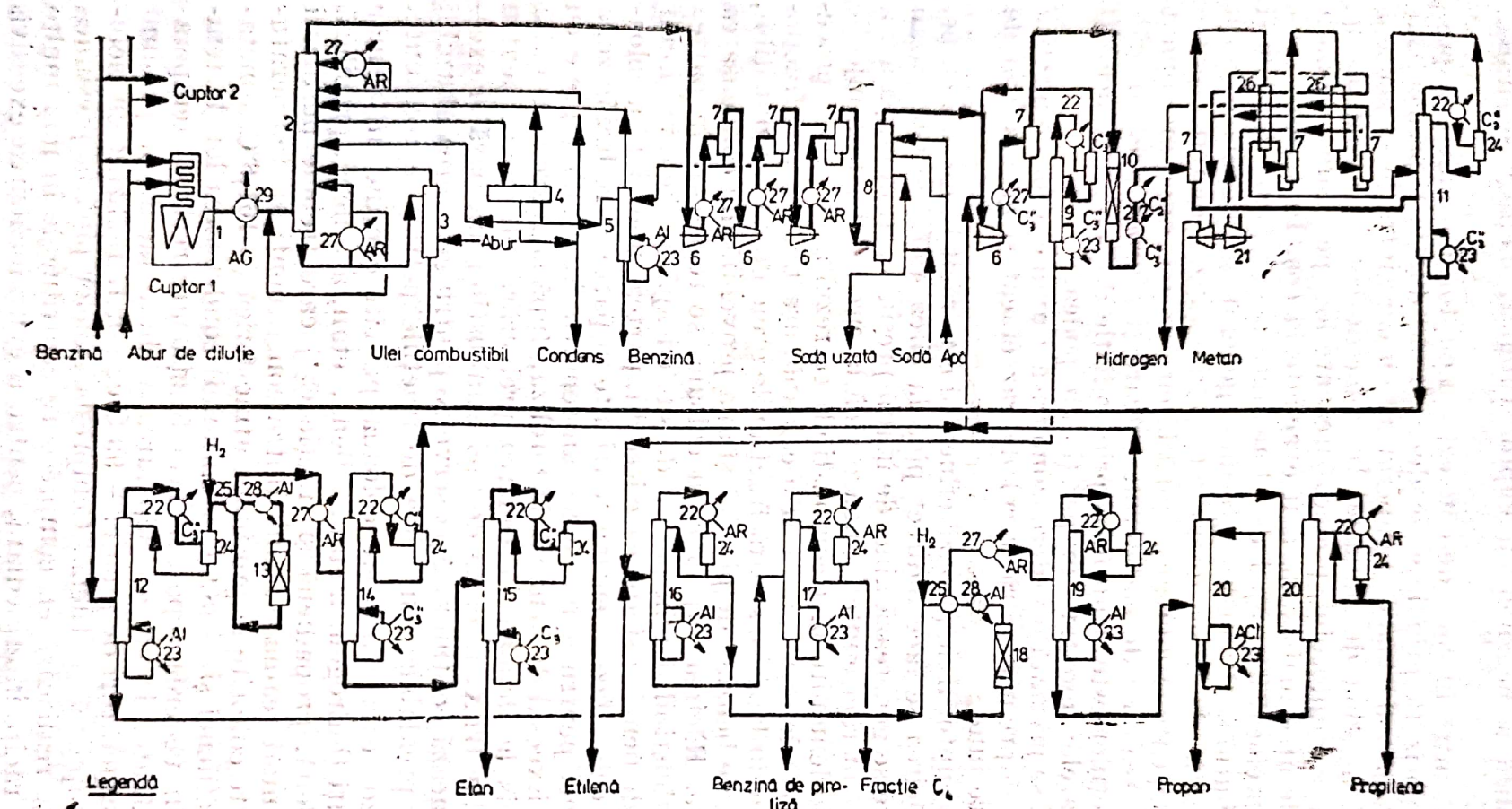


Fig. 1.20. Schema simplificată a instalației de obținere a etilenei prin piroliză: *1* — cuptor de piroliză; *2* — coloană de fracționare primară; *3* — coloană de stripare ulei; *4* — separator benzină-apă; *5* — coloană de stripare benzină; *6* — compresor; *7* — vas separator; *8* — coloană de spălare cu sodă; *9* — coloană de stripare comprimat; *10* — uscător; *11* — coloană de demetanare; *12* — coloană de deetanare; *13* — reactor de conversie a acetilenei; *14* — coloană de demetanare 2; *15* — coloană de separare etilenă-etan; *16* — coloană de depropanare; *17* — coloană de debutanare; *18* — reactor de conversie a metilacetilenei și propadienei; *19* — coloană de deetanare 2; *20* — coloană de separare propilenă-propan; *21* — turboexpandor-compresor; *22* — condensator; *23* — refierbător; *24* — vas de reflux; *25* — schimbător de căldură; *26* — schimbător de căldură multiflux; *27* — răcitor; *28* — preîncălzitor; *29* — generator de abur.

Scanned with OKEN Scanner

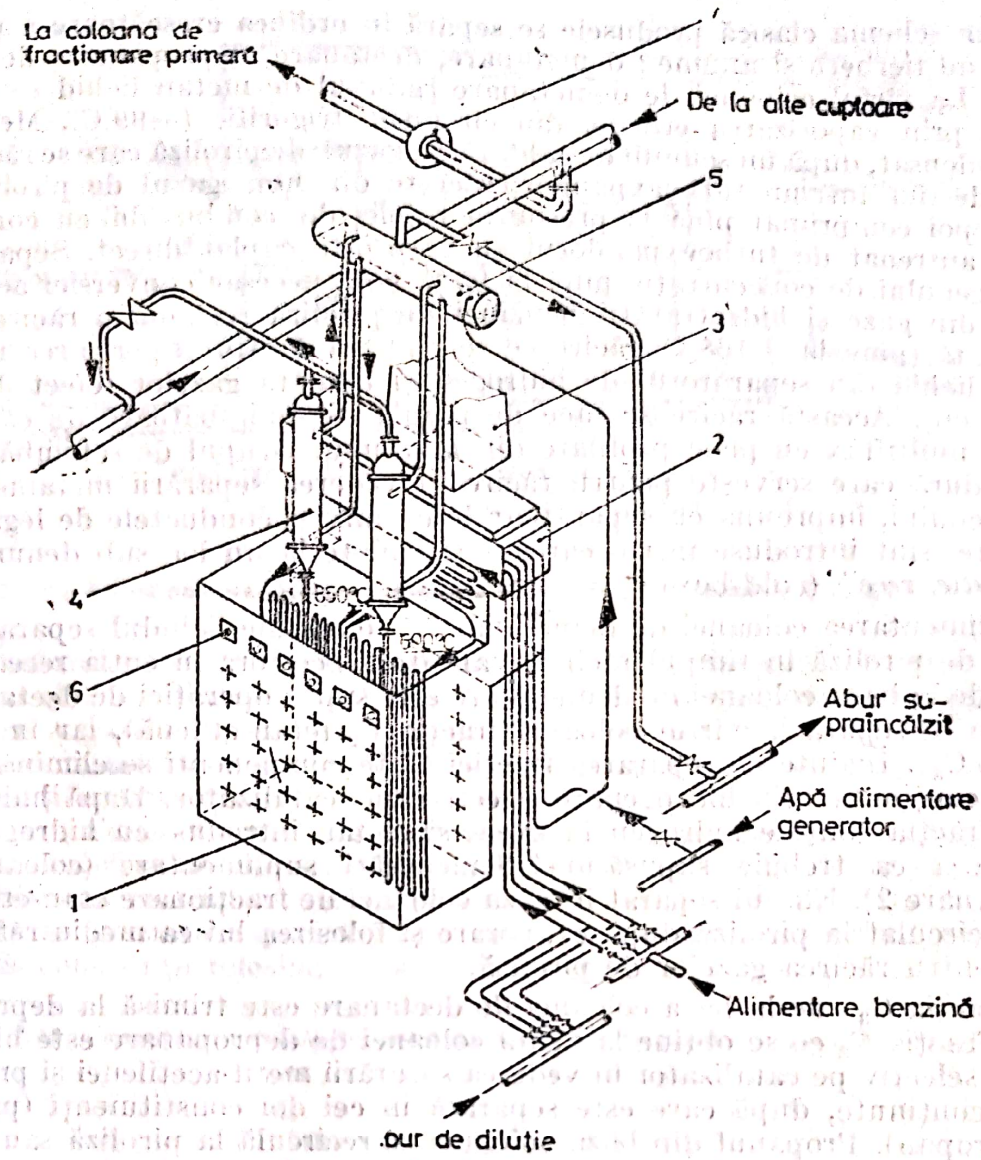


Fig. 1.21. Schema izometrică a unui cuptor de piroliză:
1 — zonă de radiație; *2* — zonă de convecție; *3* — coș de fum; *4* — răcitor de gaz cracat; *5* — generator de abur; *6* — arzătorare laterale; *7* — sistem răcire bruscă.

presie, după răcirile intermediare, se separă din gaze fracțiunile care au condensat, din care se elimină, prin stripare într-o coloană, hidrocarburile gazoase dizolvate ce se recirculă la compresie. Înainte de ultima treaptă de compresie gazele sînt desulfurate prin spălare cu soluție de hidroxid de sodiu. În acest fel se elimină din gaze H_2S, COS, mercaptani ușori și totodată CO_2. Cînd conținutul de compuși cu sulf în materia primă este prea ridicat, această spălare alcalină este precedată de o tratare regenerativă cu etanolamină. Gazele sînt uscate apoi pe alumină sau site moleculare pînă la un conținut de umiditate sub 5 ppm, pentru a evita formarea hidraților solizi de hidrocarburi în cursul separării ulterioare la temperaturi scăzute.

Scanned with OKEN Scanner

În schema clasică produsele se separă în ordinea crescătoare a punctelor de fierbere și anume: demetanare, deetanare, depropanare, debutanare. La vîrful coloanei de demetanare refluxul de metan lichid se realizează prin vaporizarea etilenei din circuitul frigorific (—99°C). Metanul necondensat, după un schimb de căldură cu gazul de piroliză care se răcește, este destins într-un turboexpandor, răcește din nou gazul de piroliză și este apoi comprimat pînă la presiunea rețelei de combustibil cu compresorul antrenat de turboexpandorul cu care este cuplat direct. Separarea hidrogenului de concentrație pînă la 95% vol., necesar conversiei acetilenelor din gaze și hidrotratării benzinei de piroliză reclamă o răcire mai avansată (pînă la —168°C) răcire ce se realizează prin vaporizarea metanului lichid din separatorul de hidrogen și detenta gazelor (efect Joule-Thomson). Această răcire se face de regulă în schimbătoare de căldură de tip multiflux cu plăci profilate din aluminiu. Grupul de schimbătoare de căldură care servește pentru răcire în vederea separării metanului și hidrogenului, împreună cu separatoarele de faze și conductele de legătură aferente, sînt introduse într-o carcasă și izolate la un loc sub denumirea de „*cutie rece*" (cold-box).

Alimentarea coloanei de demetanare o constituie lichidul separat din gazele de piroliză în timpul răcirii avansate a acestora în cutia rece. Produsul de la baza coloanei de demetanare este supus operației de deetanare, în care se separă la vîrful coloanei fracția C_2 (etan-etilenă), iar în bază fracția C_3 . Înainte de separarea fracției C_2 în componenți se elimină acetilena conținută prin hidrogenare selectivă pe catalizator. După hidrogenare, fracția conține hidrogen în exces și metan introdus cu hidrogenul. De aceea ea trebuie supusă unei demetanări suplimentare (coloana de demetanare 2). Etanul separat în baza coloanei de fracționare etan-etilenă este recirculat la piroliză după evaporare și folosirea lui ca mediu refrigerent pentru răcirea gazelor de piroliză.

Fracția C_3 de la baza coloanei de deetanare este trimisă la depropanare. Fracția C_3 ce se obține la vîrful coloanei de depropanare este hidrogenată selectiv pe catalizator în vederea saturării metil-acetilenei și propadienei conținute, după care este separată în cei doi constituienți (propilenă, propan). Propanul din baza coloanei se recirculă la piroliză sau este folosit drept combustibil casnic. De la baza coloanei de depropanare fracția C_4 se trimite în coloana de debutanare, unde pe vîrf se obține fracția C_4 (butan, butene, *i*-butenă, butadienă), iar în bază fracția C_{5+}. Aceasta din urmă se amestecă cu benzina separată în coloana de fracționare primară constituind așa zisa „*benzină de piroliză*". Presiunile în diferite coloane de fracționare se stabilesc ținînd seama de mediul de răcire adoptat în condensator.

În figura 1.22 se arată condițiile de operare ale coloanelor în schema clasică de separare a gazelor.

Față de această schemă clasică există un număr mare de variante tehnologice elaborate de diferite firme de engineering. În afara unor firme mari producătoare de etilenă ca: *Esso*, *Dow* și *Union Carbide*, care și-au dezvoltat propriile lor tehnologii, alte firme de engineering cu experiență în acest domeniu sînt în ordine alfabetică: *C. F. Braun*, *M. W. Kellog*, *Linde A. G.*, *Lummus*, *Stone-Webster* [37]. După tehnologiile acestor firme

Scanned with OKEN Scanner

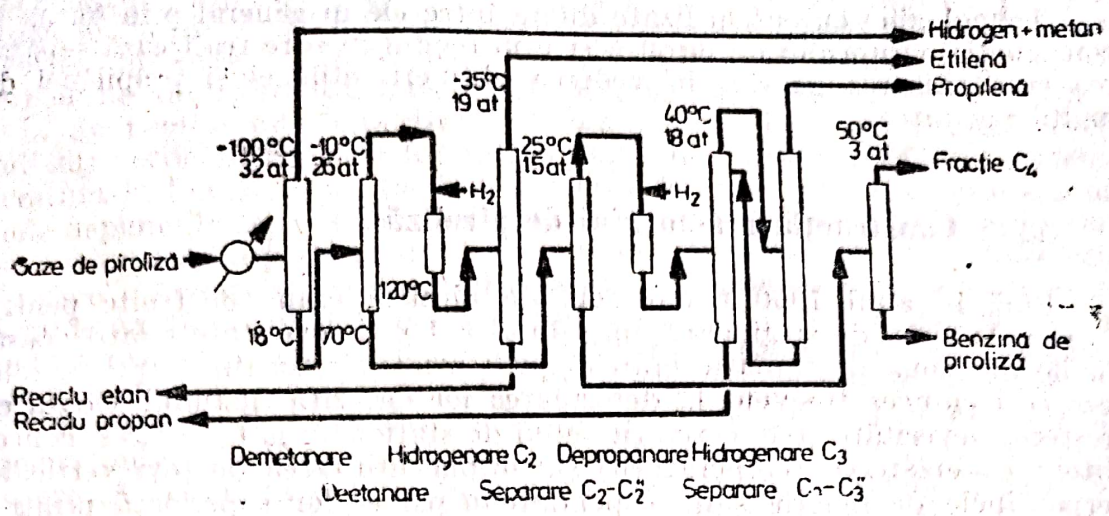


Fig. 1.22. Condiții de operare ale coloanelor în schema clasică de separare a gazelor de piroliză.

s-au construit circa 70% din instalațiile de piroliză din lume. *M. W. Kellog*, *Lummus* și *Stone-Webster* oferă atît cuptoare de piroliză, cît și sistemul de separare a gazelor. Alte firme ca *C. F. Braun* sau *Linde A. G.*, pentru realizarea instalațiilor de piroliză se combină cu firme specializate în proiectarea și construcția de cuptoare de piroliză ca: *Selas*, *K.T.I.*, *I.F.P.*, *Exxon* sau *Foster-Wheeler*. Pe lîngă aceste firme cunoscute, alte firme ca: *U.O.P.*, *Crawford and Russel*, *Wimpey*, *Humphreys Glascow*, *Lurgi*, *Technip*, *Mitsubishi* au realizat un număr mai mic de instalații de piroliză. În tabelul 1.15 se prezintă capacitățile de producție și numărul de instalații de piroliză construite folosind diferite tehnologii.

Tabelul 1.15. **Capacități și număr de instalații de piroliză construite folosind diferite tehnologii**

Tehnologia	Capacități [mii t/an]	Număr de instalații
Stone-Webster	...	98
Lummus	19 800	101
Kellog	7 980	42
Union Carbide	1 920	11
Dow	2 400	10
Esso	...	6
Braun	600	8
Linde	2 430	13
Lurgi	700	6
Humphrey Glasgow	210	4
Technip	280	2
Mitsubishi	300	2
UOP	250	1
Total:	48 580	304

Scanned with OKEN Scanner

Tehnologiile curent utilizate diferă între ele în general prin forma și construcția cuptorului de piroliză și prin modul în care realizează separarea și purificarea gazelor în vederea obținerii etilenei și propilenei de înaltă puritate.

1.3.6. Construcția reactorului de piroliză

Pînă în anul 1960 reactoarele de piroliză erau construite pentru a opera la timp de staționare de ordinul a 1 s și severitate relativ joasă. Țevile din zona de radiație erau dispuse orizontal, susținute pe console, ceea ce conducea frecvent la deformarea lor datorită fluajului. Odată cu creșterea severității (reducerea timpului de staționare la 0,2—0,3 s, concomitent cu creșterea temperaturii) s-a impus utilizarea de țevi verticale. Serpentinele de reacție sînt suspendate în partea lor superioară printr-o tijă articulată prevăzută cu o contragreutate sau un sistem cu resort și ghidate în partea inferioară. În acest fel, suporții nu mai sînt expuși direct flăcării, fiind în afara zonei radiante a cuptorului. Fluajul nu mai provoacă în acest caz deformații importante. Dilatarea liberă a țevilor permite șocuri termice, astfel încît durata de viață se lungește.

În figura 1.23 se prezintă cîteva tipuri mai comune de aranjare a țevilor ce constituie serpentina de reacție.

Diametrul interior al țevilor variază între 50 mm și 125 mm în funcție de timpul de staționare admis, respectiv de severitatea de cracare. *Lummus* folosește un cuptor așa numit SRT (Short Residence Time) în care serpentina de reacție este ramificată. Cîte două țevi de diametru mai mic (65 pînă la 90 mm) se unesc către ieșirea din cuptor într-o țeavă de diametru mai mare (140 mm). Această configurație permite obținerea unor severități de cracare ridicate. Țevile de diametru mic din prima porțiune asigură un timp scurt de staționare și un raport optim suprafață/volum în zona în care reacțiile secundare care conduc la formarea cocsului sînt limitate. În porțiunea spre ieșire țevile fiind de diametru mai mare dispare efectul de perete și odată cu aceasta se reduce formarea cocsului [38]. *Stone-Webster* utilizează un cuptor denumit USC (Ultra Selective Conversion) cu un număr mare de serpentine de diametru mic (65 mm) dispuse în paralel. Numărul serpentinelor este multiplu de 4 (4, 8, 16 sau 32) în funcție de

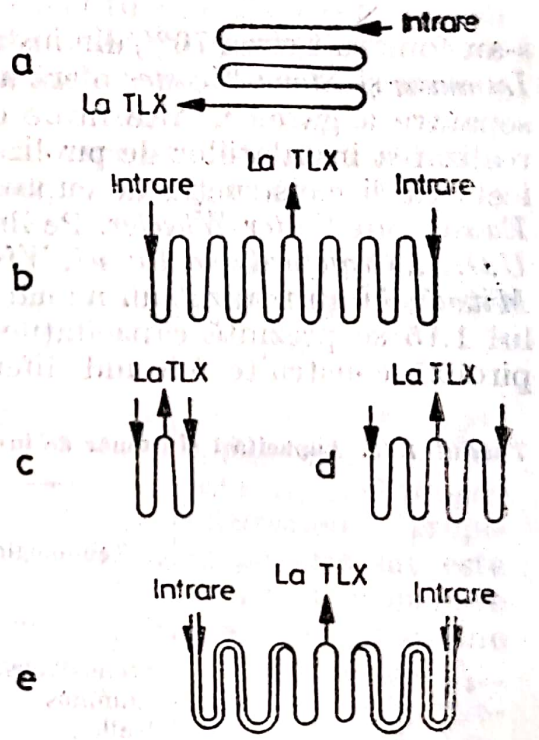


Fig. 1.23. Tipuri de serpentine de piroliză;
a — serpentină cu țevi orizontale; *b* — serpentină cu 8 țevi verticale; *c* — serpentină tip U; *d* — serpentină tip W; *e* — serpentină arborescentă.

Scanned with OKEN Scanner

capacitatea cuptorului. Răcirea bruscă a efluentului din cuptor se realizează în prima etapă într-un răcitor tip țeavă în țeavă pe fiecare serpentină în parte, iar în etapa a 2-a într-un răcitor comun mai multor serpentine, de tip multitubular [39]. Kellog utilizează cuptoare în care zona de reacție este împărțită în 2 sau mai multe camere prin pereți radianți verticali. În acest fel este posibilă modificarea profilului de temperatură în lungul serpentinei și creșterea fluxului termic în prima zonă unde depunerile de cocs sînt mai reduse. În ultima vreme *Kellog* a realizat un cuptor cu timp de contact extrem de scurt așa numit „Milisecond Furnace". Acesta ar permite piroliza cu randamente mari a unei game largi de fracțiuni lichide pînă la motorină de vid. K.T.I. a realizat de curînd un reactor de mare selectivitate utilizînd multe țevi de diametru mic (30—35 mm) cu o singură trecere în zona de radiație (denumit SP-2).

Materialele din care sînt confecționate țevile în zona de radiație sînt oțeluri puternic aliate, conținînd 20—30% Ni și 25—30% Cr avînd în vedere că suprafața exterioară a țevii poate atinge 1100°C. Țevile sînt fabricate prin centrifugare și prelucrate mecanic la interior, pentru a îndepărta neregularitățile ce facilitează carburarea metalului datorită cocsului depus. Grosimea țevilor este în general de 7 pînă la 9 mm. În zona de convecție țevile sînt din Incoloy în zona expusă temperaturii înalte a gazelor de ardere și din oțel obișnuit în zonele cu temperaturi mai scăzute. Pentru a mări suprafața de schimb de căldură în mod frecvent se prevăd țevi cu aripioare sau țevi tip „arici".

În ceea ce privește încălzirea serpentinelor de reacție, se utilizează mai multe sisteme. La unele cuptoare (*Selas*, *K.T.I.* etc.) se folosesc arzătoare de gaz așa numite „radiante" amplasate în general pe pereți, de ambele părți ale serpentinei de reacție. Alte cuptoare utilizează arzătoare mixte funcționînd cu gaz și combustibil lichid atomizat cu abur. Asemenea arzătoare amplasate de regulă în podeaua cuptorului sînt folosite de *Foster-Wheeler* la cuptoarele în terase. Arzătoare pentru combustibil lichid, cu flacără scurtă pentru a evita contactul direct cu țevile, sînt folosite de *Lummus*, *Mitsubishi*, K.T.I. fiind amplasate în planșeu sau în podea. În figura 1.24 se prezintă cîteva moduri de dispunere a arzătoarelor.

Recuperarea căldurii gazelor de ardere în zona de convecție se poate face la nivelul fiecărui cuptor („Integrated Waste Heat Recovery") sau într-un economizor comun tuturor cuptoarelor („Central Waste Heat Recovery"). În primul caz circulația gazelor de ardere este în general naturală, în cel de al 2-lea — întotdeauna forțată, ceea ce permite atingerea unor randamente termice globale pînă la 90—92%. Sistemul integrat asigură o independență de funcționare a cuptoarelor, în schimb cel centralizat este mai economic din punct de vedere energetic. În unele cazuri, deși sistemul de recuperare este integrat, gazele de ardere după zona de convecție de la toate cuptoarele sînt dirijate către un coș de fum comun.

Răcirea bruscă a gazelor se realizează în răcitoare de gaz cracat (TLX — Transfer Line Heat Exchangers). Principalele tipuri sînt *Schmidt'sche*, *Mitsubishi*, *Stone-Webster* cu țeavă în țeavă sau *Borsig* de tip multitubular cu manta și cameră de distribuție. În funcție de ieșirea serpentinei din zona de radiație, pe jos sau pe sus, răcitoarele de gaz cracat pot fi amplasate lîngă cuptor sau de asupra acestuia, ca în figura 1.21.

Scanned with OKEN Scanner

În *tehnologia Kellog* nu se utilizează răcire directă cu ulei combustibil în conductă după răcitorul de gaz cracat, gazele intrînd în coloana de fracţionare primară cu temperatura de 400—450°C („Hot Primary Fractionator"). Avantajul acestei alternative este reducerea pierderilor de presiune în aval de cuptorul de piroliză, ceea ce conduce la economii de energie de comprimare. În schimb, investiţiile pentru coloană sînt ceva mai ridicate.

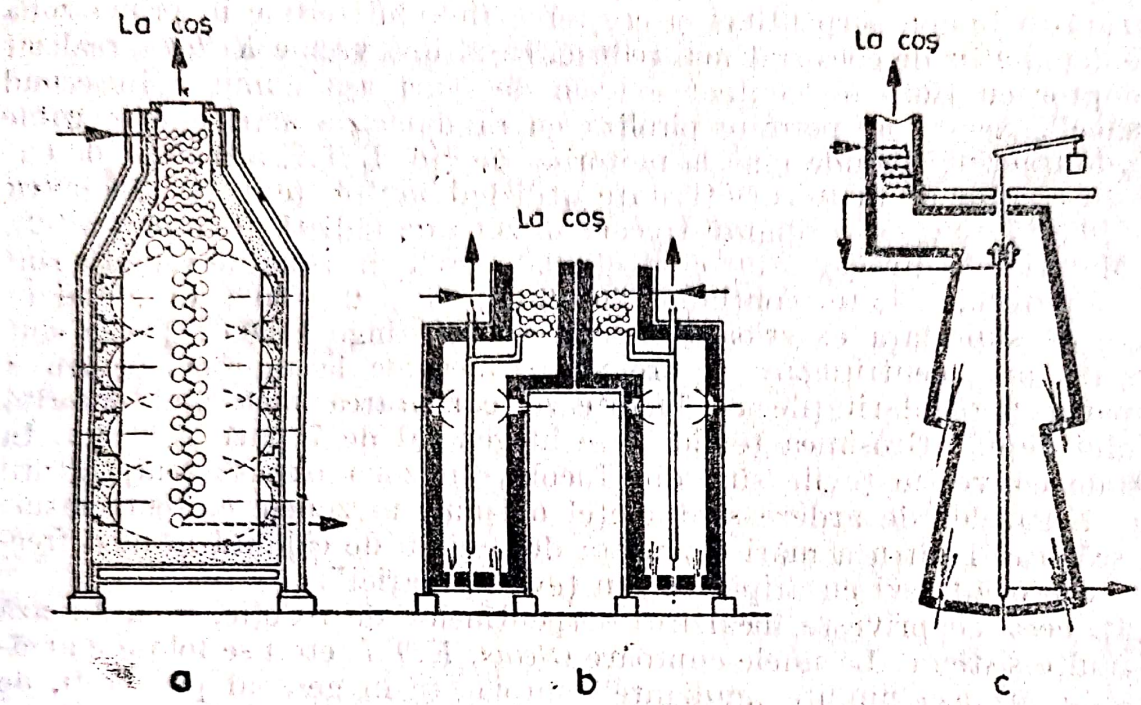


Fig. 1.24. Moduri de dispunere a arzătoarelor:
a — cuptor cu ţevi orizontale în şir dublu cu arzătoare de perete (radiante); *b* — cuptor cu ţevi verticale într-un singur şir cu arzătoare laterale şi de podea; *c* — cuptor în terase cu ţevi verticale într-un singur şir şi arzătoare de podea.

Şi în ceea ce priveşte decocsarea ţevilor cuptorului există alternative de realizare. Cel mai frecvent decocsarea se realizează simultan cu răcitorul de gaz cracat prin arderea lentă a cocsului în prezenţa unui amestec de vapori de apă şi aer la temperatura de 600—800°C. Este utilizat însă şi sistemul în care se decocsează prin ardere numai ţevile cuptorului, răcitorul de gaz cracat fiind izolat şi curăţat numai mecanic, cu jeturi de apă de mare presiune (300—400 at) care desprind cocsul de pe peretele ţevii. Acest mod de decocsare este justificat prin faptul că depunerile de cocs pe ţevile răcitorului de gaz cracat sînt mai puţin compacte.

1.3.7. Sisteme de separare a gazelor. Privire critică

Sistemul de separare a gazelor de piroliză poate fi realizat, de asemenea, în mai multe alternative, combinînd în diferite moduri fazele de fracţionare cu cele de îndepărtare a acetilenelor prin hidrogenare.

Faţă de schema clasică prezentată în figura 1.20, în *tehnologia Linde A.G.* faza de deetanare este în faţă. În acest caz este necesară comprimarea pînă la 32 bar numai a unei părţi din gazele de piroliză şi anume a fracţiei C_{2-}, întrucît restul de componenţi C_3 se separă în baza coloanei

Scanned with OKEN Scanner

de deetanare. Hidrogenarea acetilenei se realizează în fluxul C_{2-} de la vîrful coloanei de deetanare cu hidrogenul prezent în gaze („Front-End Hydrogenation"). Oxidul de carbon, prezent de asemenea în gaze, acționează ca un moderator al reacției de hidrogenare. Gazele fiind diluate cu metan „ambalarea" reacției datorită exotermicității reacției este mai puțin probabilă.

În schema utilizată de *C.F. Braun* gazele de piroliză ce părăsesc treapta a treia de compresie sînt supuse unei operații de depropanare. Fracția C_{3-} de la vîrful coloanei este comprimată în treapta a patra și supusă operației de hidrogenare selectivă a acetilenei tot cu hidrogenul prezent în gaze. Fazele următoare: demetanare, deetanare sînt similare celor din schema clasică. Numai cînd nu se urmărește recuperarea butadienei, hidrogenarea acetilenei se face în fluxul global de gaze, apoi produsele sînt separate conform schemei clasice. În prezent, circa 40% din instalațiile de piroliză utilizează hidrogenarea acetilenelor în fracțiile C_2 și C_3 („Tail-End Hydrogenation"). Restul de 60% din instalații realizează hidrogenarea acetilenelor în prezența hidrogenului conținut în gaze, în una din alternativele de mai sus (în fracție C_{2-}, C_{3-} sau globală).

În figura 1.25 se prezintă cîteva scheme de separare a gazelor în care secvența fazelor este modificată. În prima schemă (fig. 1.25, *a*) se realizează întîi deetanarea gazelor, în cea de a doua (fig. 1.25, *b*) depropanarea, iar în cea de a treia (fig. 1.25, *c*) demetanarea, dar conversia acetilenei se face în flux global înainte de separarea gazelor.

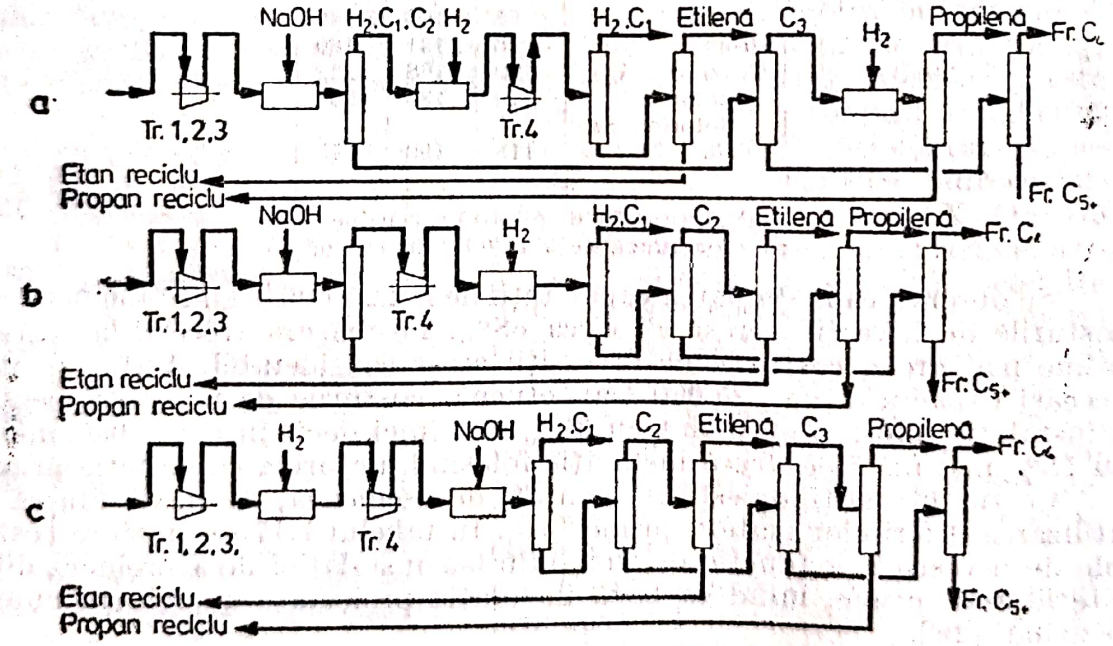


Fig. 1.25. Schema de separare a gazelor în care secvența fazelor este modificată.

În unele scheme se folosește principiul pompei termice la faza de separare etan-etilenă (vaporii din vîrful coloanei sînt comprimați și condensați în refierbător). În alte scheme, pompa termică este extinsă și la

Scanned with OKEN Scanner

fazele de depropanare sau separare propan-propilenă. Pompa termică, la rîndul ei, poate fi independentă sau cuplată cu compresorul frigorific de etilenă sau propilenă [27].

De curînd a fost elaborată de către K.T.I./A.E.T. o schemă de separare, cunoscută ca procedeul Mehra, în care faza de demetanare clasică este înlocuită cu un sistem de extracţie cu solvent. În această schemă se elimină sistemul de refrigeraţie cu etilenă [52].

1.3.8. Date economice

Capacitatea medie a instalaţiilor de piroliză în Europa a crescut de la circa 50 000 t/an etilenă în 1960 pînă la capacităţi actuale de circa 450 000 t/an. Progresele realizate în construcţia de utilaje, precum şi tehnicile moderne de montaj permit construcţia unor instalaţii cu capacităţi pînă la 700 000 t/an etilenă. Costurile de investiţii pentru realizarea unei instalaţii de piroliză depind în mare măsură de materia primă utilizată şi de capacitatea de producţie [45]. În tabelul 1.16 se prezintă costurile relative de investiţii în funcţie de natura alimentării şi capacitate, luînd ca bază o instalaţie de piroliză a benzinei de 225 000 t/an [40].

Tabelul 1.16. **Costuri relative de investiţii pentru instalaţii de piroliză**

Capacitate [mii t/an] etilenă	225	450	675
Materii prime :			
Etan	61	103	141
Propan	78	131	180
Benzină DA	100	168	232
Motorină	110	185	256
Motorină de vid	118	199	275

Bază : Instalaţie de piroliză a benzinei cu capacitatea de 225 000 t/an etilenă.

Se observă că la dublarea capacităţii de la 225 000 t/an la 450 000 t/an costurile de investiţii cresc cu circa 68%. Pe măsura trecerii la materii prime mai grele, costurile de investiţii cresc considerabil. Astfel, pentru aceeaşi capacitate de 225 000 t/an etilenă, costurile de investiţii pentru o instalaţie folosind etan sînt cu 39% mai mici decît în cazul benzinei şi cu 18% mai mari pentru o instalaţie folosind motorină ca materie primă.

Costul investiţiilor este influenţat, de asemenea, de flexibilitatea în utilizarea diferitelor materii prime [41]. În tabelul 1.17 se prezintă costurile de investiţii în funcţie de flexibilitatea instalaţiei de a prelucra diferite materii prime, luînd ca bază instalaţia proiectată a prelucra numai benzină [26].

Se constată că investiţiile pentru o instalaţie de piroliză a benzinei cresc cu 14,3% dacă se asigură o flexibilitate largă pentru amestec benzină-motorină (alternativa 4) şi cu 20,8% dacă se asigură o flexibilitate totală pentru cele 2 materii prime. În schimb, investiţiile pentru o instalaţie de piroliză a motorinei cresc numai cu 2% pentru a avea o flexibilitate totală motorină-benzină (alternativa 6).

Scanned with OKEN Scanner

Scopul principal al instalaţiilor de piroliză este obţinerea etilenei şi propilenei, deşi propilena se obţine în cantităţi relativ mari şi în rafinării. Celelalte produse ca : hidrogen, metan, fracţie C_4, benzina de piroliză,

Tabelul 1.17. **Costuri relative de investiţii în funcţie de flexibilitatea faţă de diferite materii prime**

Alternativa	1	2		3		4		5	6		7
		2A	2B	3A	3B	4A	4B		6A	6B	
Materii prime :											
Butan	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzină	100	100	70	100	80	80	20	—	100	—	—
Motorină DA	—	—	—	—	20	20	80	100	—	100	—
Motorină de vid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
Costuri relative de investiţii	100	103,3		103,9		114,3		118,4	120,8		123,4

uleiul combustibil, deşi nu influenţează în mod direct realizarea instalaţiei de piroliză, joacă un rol deloc neglijabil asupra economicităţii procesului. Fracţia C_4 şi C_{5+} (benzină de piroliză) reprezintă subproduse, întrucît odată fixată capacitatea instalaţiei de piroliză şi raportul propilenă/etilenă, respectiv severitatea de cracare, producţia acestor fracţii devine fatală. Fracţia C_4 se utilizează mai ales pentru extracţia butadienei — materia primă de bază pentru producerea cauciucului sintetic. Fracţia C_{5+} poate căpăta cele mai variate utilizări. Cea mai scăzută valorificare este utilizarea ei drept carburant avînd cifră octanică ridicată. O valorificare superioară constă în separarea hidrocarburilor aromatice din seria BTX. O mare parte din producţia de benzen se asigură din benzina de piroliză. Celelalte hidrocarburi aromatice sînt în general dezalchilate la benzen. În prezent în multe din instalaţii se valorifică şi fracţia C_5 din care se separă izoprenul, piperilenele şi ciclopentadiena — produse valoroase pentru sinteze chimice. Cantitatea de fracţie C_{5+} reprezintă circa 5% din alimentare.

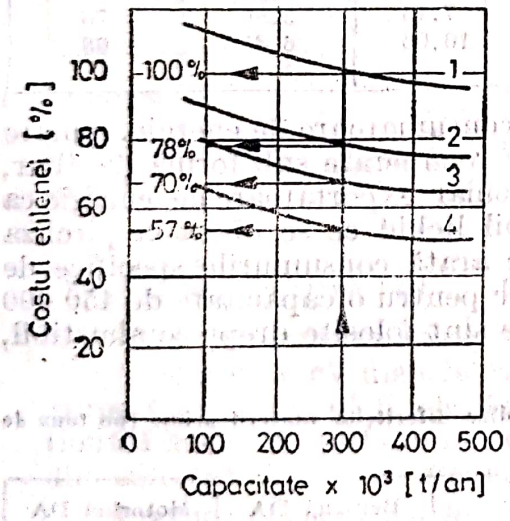


Fig. 1.26. Preţul de cost al etilenei în funcţie de valorificarea produselor secundare :
1 — etilenă; *2* — etilenă, propilenă; *3* — etilenă, propilenă, butadienă; *4* — etilenă, propilenă, butadienă, aromatice BTX.

Costul etilenei — care este produsul principal al instalaţiei — depinde în special de costul materiei prime şi de valorificarea produselor secundare. În deosebi în cazul utilizării fracţiunilor lichide drept alimentare, valorificarea tuturor produselor este de mare importanţă [42], [43]. În figura 1.26 se pre-

zintă prețul de cost al etilenei funcție de valorificarea produselor secundare la diferite capacități de producție [40]. Curba *1* reprezintă doar valorificarea etilenei, restul produselor fiind considerate cu valoare de combustibil; curba *2* ține seama de valorificarea etilenei și propilenei; curba *3* ia în considerare și valorificarea butadienei din fracția C_4, iar curba *4* ține seama și de valorificarea hidrocarburilor aromatice din benzina de piroliză.

Se observă o scădere considerabilă a costului de producție în cazul valorificării subproduselor. Metanul este folosit în toate cazurile drept combustibil pentru cuptoarele de piroliză. O parte din hidrogenul produs se utilizează pentru hidrogenări în cadrul instalației (hidrogenarea fracțiilor C_2, C_3 și a benzinei de piroliză). Excedentul de hidrogen poate fi utilizat în alte procese de hidrogenare (de exemplu hidrodezalchilarea toluenului) sau este ars în cuptoarele de piroliză. Uleiul greu care rezultă în cantități mari la piroliza fracțiilor lichide de benzină sau motorină se valorifică în general drept combustibil lichid pentru cazanele de abur ale instalației. O valorificare mai bună este folosirea lui ca materie primă pentru cocsare sau pentru producerea de negru de fum [44], [45].

În tabelul 1.18 se prezintă consumurile specifice de combustibil și total energie la piroliza diferitelor materii prime.

Tabelul 1.18. **Consumuri specifice de combustibil și total energie la piroliza diferitelor materii prime (pe tona de etilenă)**

Materia primă	Combustibil [Gcal/t]		Total energie [Gcal/t]		
	Disponibil	Necesar	Consumată	Recuperată	
				[Gcal/t]	[% din total]
Etan	3,52	4,77	5,39	3,36	62
Propan	7,46	6,34	6,83	3,43	50
Benzină	7,42	6,08	7,46	5,66	76
Motorină DA	16,96	7,04	10,06	6,85	68

Deși instalațiile de piroliză sînt mari consumatoare de energie, o mare parte din necesar se acoperă din energiile recuperate sub formă de abur, gaze și ulei combustibil. Ele pot deveni chiar exportatoare de energie ca urmare a cantităților mari de combustibil lichid ce se obțin la piroliza fracțiilor lichide grele. În tabelul 1.19 se arată consumurile specifice de utilități la piroliza diferitelor materii prime pentru o capacitate de 450 000 t/an etilenă, în ipoteza că gazele reziduale sînt folosite drept combustibil, dar nu și uleiul combustibil.

Tabelul 1.19. **Consumuri specifice de utilități la piroliza diferitelor materii prime (pe tona de etilenă)**

Felul alimentării	Etan	Benzină DA	Motorină DA
Abur [t]	—	0,85	−0,15
Combustibil [10^6 kcal]	2,8	—	—
Energie electrică [kWh]	30	80	100
Apă de răcire [m³]	200	280	300
Apă de proces [m³]	2	2	2

Scanned with OKEN Scanner

1.4. PRETRATAREA BENZINEI DE PIROLIZĂ

Dacă reformatul poate fi utilizat ca atare pentru extracţia aromatelor după o separare distilativă în fracţiuni, benzina de piroliză trebuie tratată în prealabil în vederea saturării dienelor şi olefinelor formate în timpul procesului de piroliză, precum şi îndepărtării compuşilor cu sulf.

Dienele polimerizează şi depun gume în timpul depozitării benzinei de piroliză. Pentru a putea folosi benzina drept adaos în carburanţi, ele trebuie îndepărtate. Deşi are o cifră octanică ridicată (în jur de 100) ca urmare a prezenţei aromatelor şi olefinelor, benzina de piroliză nu poate fi folosită ca singură drept carburant, datorită curbei necorespunzătoare a volatilităţii şi densităţii prea ridicate.

Compuşii cu sulf din materia primă supusă pirolizei se repartizează în produsele obţinute conform greutăţii lor moleculare şi temperaturii de fierbere. Spălarea gazelor de piroliză cu soluţii alcaline se face în timpul compresiei, după separarea benzinei de piroliză, astfel încît aceasta conţine întreaga cantitate de sulf prezentă. Compuşii cu sulf din benzina de piroliză sînt în general de natură tiofenică. Îndepărtarea lor este necesară pentru a asigura specificaţia cerută benzenului după extracţia aromatelor.

În tabelul 1.20 se prezintă o compoziţie a benzinei de piroliză totale (C_{5+}) obţinută în condiţii de severitate medie a unui amestec de fracţii petroliere gazoase şi lichide.

Tabelul 1.20. **Compoziţia benzinei de piroliză pe clase de hidrocarburi şi grupe de atomi de carbon [% mol]**

Clase de hidrocarburi	Grupa de atomi de carbon							
	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10+}	Suma
Parafine	0,14	2,96	1,31	0,54	0,47	0,19	0,35	5,96
Olefine	0,12	2,19	0,96	0,38	0,33	0,13	0,25	4,36
Diene	0,54	10,76	4,67	1,82	1,60	0,62	1,20	21,21
Aromate	—	—	32,26	18,99	10,42	2,84	3,96	68,47
— Etilbenzen					1,03			1,03
— Xileni					4,97			4,97
— Stiren					4,42			4,42
Total aromate în grupă [%]	0	0	82,29	87,39	81,28	75,13	68,75	68,47

Se observă că dienele reprezintă circa 21%, majoritatea fiind din grupa C_5—C_6, iar olefinele doar 4,4%. Conţinutul de sulf depinde de conţinutul iniţial de sulf din materia primă. În general nu depăşeşte 150 ppm, din care sulful tiofenic reprezintă circa 120 ppm.

Pretratarea benzinei de piroliză se face în general în 2 etape succesive, avînd în vedere că instabilitatea termică a dienelor reclamă condiţii prea blînde pentru a permite şi transformarea olefinelor şi a compuşilor cu sulf. În prima etapă are loc o hidrogenare selectivă a dienelor (diolefinelor) numită şi *„hidrodedienizare"* sau *hidrogenare rece*. În etapa a 2-a se face o hidrogenare severă în scopul saturării totale a olefinelor şi eliminării com-

Scanned with OKEN Scanner

pușilor cu sulf, dar totuși selectivă pentru a nu hidrogena în mod sensibil hidrocarburile aromatice. Această operație se numește impropriu *„hidrodesulfurare"*, impropriu întrucît nu are loc numai eliminarea compușilor cu sulf ci și hidrogenarea restului de diene și olefine rămase după prima hidrogenare.

Cele 2 etape de hidrogenare pot fi succesive cînd se supune hidrogenării benzina totală de piroliză — în care caz între etape are loc o fracționare intermediară — sau pot fi integrate cînd se supune hidrogenării numai fracția C_6—C_8 iar stabilizarea benzinei se face la sfîrșit.

1.4.1. Hidrogenarea rece

Această hidrogenare catalitică se aplică de regulă benzinei totale în scopul îndepărtării dienelor care se hidrogenează în olefine. Pentru ca olefinele să nu fie hidrogenate în continuare în parafinele respective este necesar ca prima reacție să fie foarte rapidă

$$\text{diolefine} \xrightarrow{k_1} \text{olefine} \xrightarrow{k_2} \text{parafine}, \qquad \text{olefine} \xrightarrow{k_D} \text{diolefine}$$

și deci raportul k_1/k_2 să fie mare. În același timp olefinele ce se obțin, odată desorbite de pe suprafața catalizatorului, trebuie să poată difuza ușor în masa de reacție și deci raportul k_D/k_2 trebuie să fie, de asemenea, mare. Aceste deziderate se pot realiza cu un catalizator puțin activ (pentru a nu hidrogena și olefinele) și în același timp macroporos.

În cursul operației de hidrogenare a dienelor trebuie evitat ca acestea să formeze gume prin polimerizare. De aceea se lucrează la temperaturi scăzute (în general sub 100°C) și cu presiuni parțiale ale hidrogenului suficient de mari (20—40 bar), pentru ca prima reacție să aibă loc cu viteze mari.

În practica industrială se folosesc două procedee în funcție de tipul catalizatorului: pe bază de oxid sau sulfură de Ni și pe bază de Pd.

a) În **procedeul cu catalizator de oxid sau sulfură de Ni** pe suport de alumină hidrogenarea se realizează în condiții ceva mai severe la temperaturi de 80°C pînă la 120°C și presiuni de circa 30 bar. Presiunea depinde de puritatea hidrogenului a cărui presiune parțială trebuie să fie de 10 pînă la 20 bar, ceea ce corespunde unui raport molar H_2/C_{4+} la ieșirea din reactor de 0,2 la 0,6. Viteza volumară se situează în genere între 1 și 3 h^{-1}. Citeodată se adaugă la catalizator oxid de Mo sau Co care îl fac mai robust și permit să se lucreze în condiții mai severe, respectiv la temperaturi de 150—200°C. Condițiile de lucru variază și cu conținutul de sulf din alimentare și cu conținutul de CO din hidrogen. La conținuturi mai mari ale acestor impurități trebuie ridicată temperatura de reacție și redusă durata între cicluri.

În aceste condiții alimentarea reactorului se menține în cea mai mare parte în fază lichidă, permițînd astfel spălarea continuă a catalizatorului și eliminarea polimerilor formați, ceea ce lungește viața catalizatorului. În general aceasta reprezintă 2—4 ani cu durate de funcționare între

Scanned with OKEN Scanner

regenerări de la 6 la 15 luni. Regenerarea se face prin indepărtarea gumelor depuse pe catalizator cu vapori de apă sau prin ardere controlată în jurul a 400°C. Reactorul este de tip cameră cu 2 straturi de catalizator și răcire între straturi [46].

Tehnologii folosind astfel de catalizatori au fost elaborate de o serie de firme ca : *U.O.P.* (*Unifining*), *Houdry-Gulf*, *Lummus*, *Engelhard*, *Shell*, *B.P.*, *Kellog*, *B.A.S.F.*, *I.F.P.*, *Mitsubishi* și altele [47]. Toate aceste tehnologii utilizează o schemă asemănătoare arătată în figura 1.27. Alimentarea se preîncălzește prin schimb de căldură cu efluentul, iar la ieșirea din reactor se face o detentă în scopul separării hidrogenului și produselor ușoare, care în parte se recirculă cu ajutorul unui compresor și în parte se purjează. Faza lichidă se supune fracționării pentru separarea fracției C_5 în prima coloană și a fracției C_{9+} în coloana următoare. În prima coloană are loc și striparea gazelor reziduale.

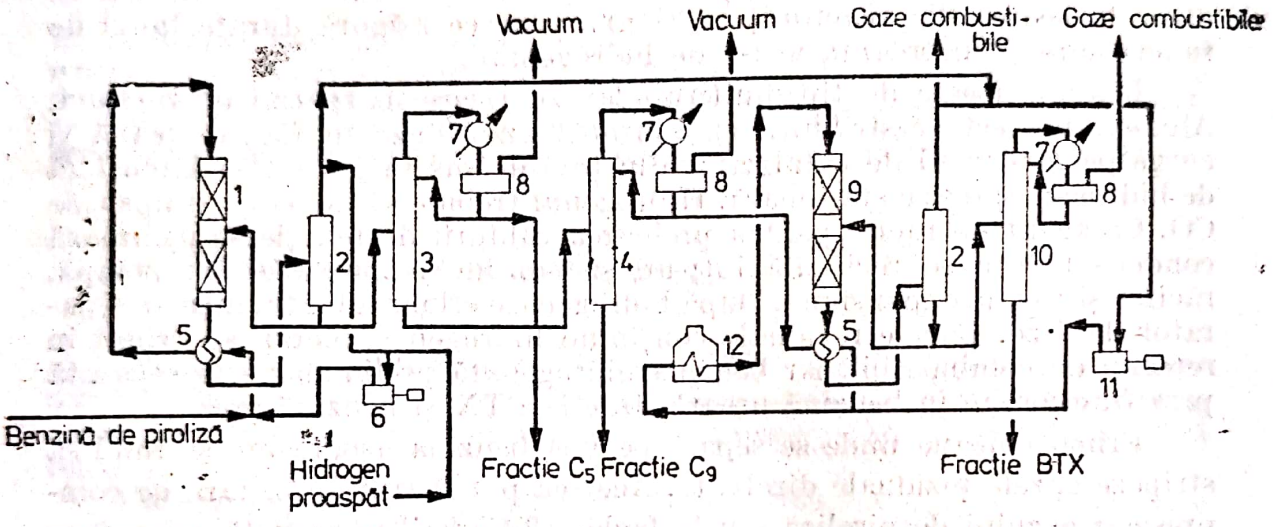


Fig. 1.27. Schema hidrogenării benzinei de piroliză cu catalizator oxid sau sulfură de Ni, treapta întîi (U.O.P., Kellog, BASF) :

1 — reactor hidrogenare tr. I ; *2* — vas separator faze ; *3* — coloană depentanizare ; *4* — coloană deoctanizare ; *5* — schimbător de căldură ; *6* — compresor hidrogen adaos ; *7* — condensator ; *8* — vas reflux ; *9* — reactor hidrogenare tr. II ; *10* — coloană stabilizare ; *11* — compresor gaz reciclu ; *12* — cuptor de încălzire.

b) În **procedeul cu catalizator de Pd** condițiile de lucru sînt mai blinde, lucrîndu-se la temperaturi de 40°C pînă la 70°C și la presiuni de 30—40 bar. Viteza volumară este de 5 la 10 h^{-1}. Catalizatorul conține circa 0,5% gr. Pd, precum și alte adaosuri. Spre deosebire de catalizatorul de oxid sau sulfură de Ni, acest catalizator are o suprafață specifică mică și o activitate moderată [48].

În acest procedeu are loc mai întîi o predistilare a benzinei de piroliză în vederea îndepărtării constituenților cu punct de fierbere ridicat (C_{9+}), care influențează negativ catalizatorul de hidrogenare rece. Tendința de polimerizare a dienelor din benzină de piroliză este favorizată de temperaturi ridicate și prezența oxigenului. În scopul coborîrii tempera-

turii de lucru la predistilare se micşorează presiunea parţială a benzinei prin funcţionarea coloanei sub vacuum şi injecţie de valori de apă în bază. În acest fel se menţine o temperatură de max. 100°C la vîrful coloanei. Prin introducere de inhibitori *Nalco* în alimentare, polimerii prezenţi în benzina de piroliză rămîn în soluţie, amînîndu-se astfel depunerea lor. De asemenea, pentru fixarea oxigenului se introduce *Kerobit* atît în alimentare, cît şi în conducta după condensator. Pentru încălzirea coloanei se utilizează de regulă un refierbător cu circulaţie forţată, iar controlul gradului de murdărire se face prin măsurarea căderii de presiune la o alimentare constantă. Alimentarea se introduce vaporizată în proporţie de circa 70%.

Procedeul a fost elaborat de *Bayer-Lurgi* şi de *I.F.P.* şi are avantajul că se asigură durate lungi de funcţionare între regenerări, întrucît, la temperaturile scăzute la care are loc hidrogenarea, polimerizarea nu este favorizată. În afară de aceasta, se realizează conţinuturi foarte scăzute în diene la ieşirea din reactor (< 1% gr), ceea ce asigură durate lungi de funcţionare şi în treapta a 2-a de hidrogenare.

Reactorul este de tip multitubular cu răcire în spaţiul dintre ţevi. Alimentarea este distribuită cu ajutorul unor duze în fiecare ţeavă şi curge peste stratul de catalizator din ţevi de sus în jos într-o atmosferă de hidrogen aproape staţionară. Hidrogenul trebuie să fie uscat şi lipsit de CO. Ca agent de răcire pentru preluarea căldurii de reacţie se utilizează condensat care se recirculă într-un sistem închis prevăzut cu pompă, răcitor şi vas de expansiune. După hidrogenare efluentul intră într-un separator de faze. Gazele reziduale conţinînd hidrogen şi metan se trimit în reţeaua de combustibil, iar benzina hidrogenată preliminar este separată prin fracţionare în benzină uşoară, fracţie BTX şi benzină grea.

Prima coloană unde se separă pe vîrf benzina uşoară are şi rolul să stripeze gazele reziduale dizolvate. Acestea pot fi trimise în faza de compresie a gazului de piroliză sau la faclă. „Tăierea" în această coloană se face între C_6 şi benzen. În a 2-a coloană se separă pe vîrf fracţia BTX. „Tăierea" se face astfel încît să se asigure specificaţia cerută BTX-ului privind conţinutul maxim de hidrocarburi C_9. Presiunile de lucru sînt corespunzătoare temperaturii de fierbere şi condensare a fracţiilor, respectiv uşoară suprapresiune în prima coloană şi vacuum în cea de a doua. În prima coloană are loc şi separarea în vasul de reflux a apei, benzina fiind saturată cu vapori de apă de la predistilare. În figura 1.28 se prezintă schema simplificată a acestui procedeu.

După prima treaptă de hidrogenare benzina de piroliză care avea o culoare gălbuie, devine clară şi stabilă la depozitare. În cazul în care scopul nu este extracţia aromatelor BTX (cazuri puţin frecvente), ea se foloseşte ca adaos în carburanţi fără a fi necesară distilarea intermediară pentru separarea BTX. În acest caz se face doar o stabilizare pentru îndepărtarea gazelor reziduale. O măsură a stabilităţii la depozitare este stabilitatea la oxigen (timpul de inducţie) şi gumele după îmbătrînire (gume potenţiale).

Scanned with OKEN Scanner

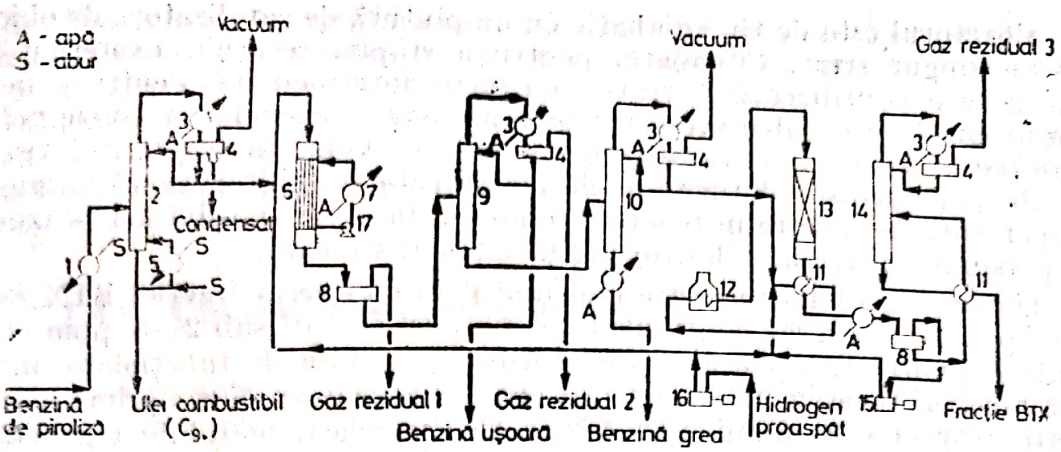


Fig. 1.28. Schema hidrogenării benzinei de piroliză cu catalizator de Pd la hidrogenarea treapta întîi (Bayer-Lurgi):

1 — preîncălzitor-evaporator; *2* — coloană de predistilare; *3* — condensator; *4* — vas de reflux; *5* — refierbător; *6* — reactor de hidrogenare tr. I; *7* — răcitor cu apă; *8* — separator de faze; *9* — coloană benzină ușoară; *10* — coloană benzină grea; *11* — schimbător de căldură; *12* — cuptor de încălzire; *13* — reactor hidrogenare tr. II; *14* — coloană stabilizare; *15* — compresor gaz reciclu; *16* — compresor hidrogen proaspăt; *17* — pompă circulație condensat.

1.4.2. Hidrogenarea treptei a doua

După prima hidrogenare, fracția BTX separată prin fracționare mai conține încă anumite cantități de diene refractare ce nu s-au hidrogenat și cea mai mare parte din olefinele prezente în benzina de piroliză inițială.

Hidrogenarea treapta a doua sau totală, cum i se mai spune, servește pentru separarea fracției BTX în vederea extracției aromatelor. În hidrogenarea totală se saturează diolefinele și olefinele rămase, iar compușii cu sulf trec în H_2S, ușor separabil prin stabilizarea fracției C_6-C_8. Criteriile pentru fracția BTX ce servește la extracția aromatelor sînt cifra de brom și conținutul de sulf. Conținuturile mici de sulf prezente în benzina de piroliză, precum și faptul că în cea mai mare parte sulful apare sub formă de compuși tiofenici cu reactivitate scăzută, conduc la condiții severe de operare. Se lucrează la temperaturi cuprinse între 280 și 350°C și la presiuni ridicate de 40—50 bar.

Se utilizează catalizatori pe bază de oxizi sau sulfuri de Co, Mo, Fe sau tungsten, în general asociate (de exemplu Co—Mo) pe suport de alumină. Hidrogenarea are loc în fază gazoasă. Alimentarea fiind complet vaporizată pentru a asigura o anumită presiune parțială a hidrogenului este necesară o recirculare a acestuia. În acest scop, după reactorul de hidrogenare are loc separarea fazelor, gazele fiind recirculate în alimentare cu ajutorul unui compresor de reciclu. Metanul conținut în hidrogen și H_2S ce se formează conduc inițial la o îmbogățire a acestora în circuitul de recirculare a gazului pînă se atinge un echilibru în faza lichidă din separator. Hidrogenul consumat este înlocuit continuu cu hidrogen proaspăt din exterior.

Scanned with OKEN Scanner

Reactorul este de tip adiabatic cu umplutură de catalizator, de obicei într-un singur strat. Cîteodată, pentru a stăpîni reacţiile exoterme de hidrogenare se utilizează 2 straturi cu răcire intermediară. Pentru a menţine un grad de desulfurare cerut este necesar a se opera cu viteze volumare reduse şi sisteme catalitice foarte active. Avînd în vedere însă riscurile de polimerizare datorită diolefinelor care se hidrogenează primele, temperatura de intrare în reactor trebuie să fie pe cît posibil mai scăzută, iar presiunea parţială a hidrogenului cît mai ridicată.

După această hidrogenare conţinutul în olefine al fracţiei BTX este redus practic total, iar conţinutul de compuşi cu sulf sub 2—3 ppm (de regulă 1 ppm) [49]. Viaţa catalizatorului şi durata de funcţionare între două regenerări este comparativă cu cea a catalizatorului din prima hidrogenare, respectiv 2—3 ani şi 5—6 luni. De asemenea, modul de regenerare este asemănător.

Schema instalaţiei de hidrogenare totală este arătată în figurile 1.27 şi 1.28. Înainte de intrarea în reactor, alimentarea este preîncălzită prin schimb de căldură cu efluentul, apoi evaporată într-un cuptor. Efluentul din reactor după răcire intră într-un separator de faze. Faza gazoasă se recirculă, iar fracţia lichidă este stabilizată într-o coloană în vederea îndepărtării gazelor dizolvate (hidrogen, metan, H_2S). Întreaga cantitate de lichid se trimite în coloană ca reflux rezultînd în acest fel raţii mari de reflux, care împiedică îmbogăţirea în benzen a produsului de vîrf. Gazele din vasul de reflux sînt trimise la faclă sau în treapta a 2-a a compresorului de gaze de piroliză. Pierderile de hidrocarburi aromatice prin hidrogenare în naftene sînt de ordinul a 1—2% gr.

1.4.3. Metanizarea hidrogenului

Hidrogenul folosit pentru hidrogenare etapa I-a trebuie să fie liber de CO, întrucît cantităţi mici din această impuritate reduc viaţa catalizatorului de Pd. Hidrogenul aşa cum rezultă din instalaţia de piroliză poate conţine pînă la 5000 ppm CO. De aceea el trebuie supus operaţiei de *metanizare*, numită astfel întrucît CO trece în metan şi apă conform reacţiei :

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

Reacţia are loc pe catalizatori de Ni la temperaturi de 220—240°C. O schemă a acestui proces este arătată în figura 1.29. Hidrogenul separat în „cold-box" din cadrul instalaţiei de piroliză este preîncălzit mai întîi cu efluentul, apoi cu abur pînă la temperatura de reacţie. Reactorul

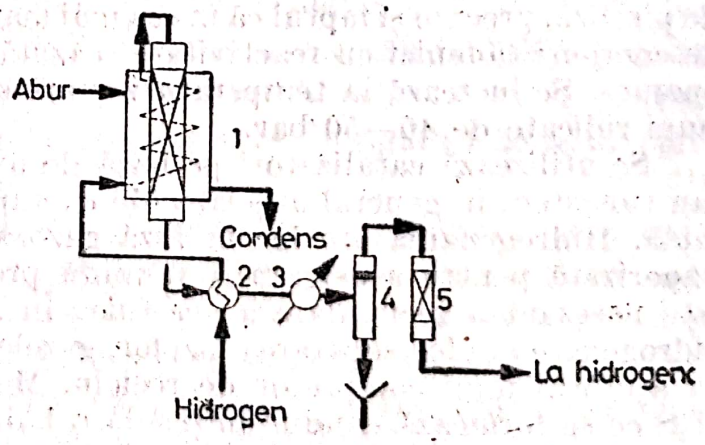


Fig. 1.29. Schema metanizării hidrogenului : *1* — reactor de hidrogenare ; *2* — schimbător de căldură ; *3* — răcitor ; *4* — separator de apă ; *5* — uscător.

Scanned with OKEN Scanner

de tip cameră cu umplutură de catalizator este prevăzut cu manta de încălzire cu abur, care asigură pe de o parte căldura necesară în reactor, iar pe de altă parte preîncălzește hidrogenul pînă la temperatura de reacție. Efluentul de la reactor este răcit mai întîi prin schimb de căldură, apoi cu apă, după care intră într-un separator unde se îndepărtează apa rezultată din reacție. Înainte de utilizare hidrogenul se usucă pe site moleculare.

1.4.4. Calculul bilanțului material

Pentru întocmirea bilanțului material la hidrogenarea benzinei de piroliză se consideră procedeul cu catalizator de Pd la prima treaptă de hidrogenare și catalizator de oxizi de Co—Mo la hidrogenarea totală.

Ipoteze de calcul

a) La predistilarea benzinei globale de piroliză se consideră că se separă ca ulei combustibil circa 55% din hidrocarburile C_{10}. Prin injecție de abur în baza coloanei hidrocarburile C_9 se stripează integral.

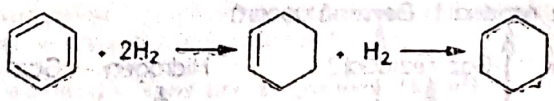
b) În reactorul de hidrogenare rece :

— dienele se hidrogenează integral în olefinele respective, iar 50% din olefine se hidrogenează în hidrocarburi parafinice :

$$H_2C=CH-CH=CH-R + H_2 \rightarrow H_2C=CH-CH_2-CH_2-R + H_2 \rightarrow$$

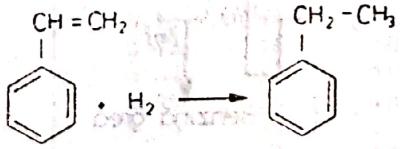
$$\rightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-R \qquad (1.37)\ (1.38)$$

— circa 1% din benzen trece în ciclohexenă, iar 50% din ciclohexenă se hidrogenează la ciclohexan



(1.39) (1.40)

— circa 90% din stirenul conținut se hidrogenează la etilbenzen :



(1.41)

c) se admite la hidrogenarea rece un exces de hidrogen de 10%.

d) Concentrația hidrogenului este de 95% vol, restul fiind metan.

e) În coloana de separare benzină ușoară se face o „tăiere" între C_6 parafinice și benzen. Se consideră că 1% din benzen se pierde în benzina ușoară, iar fracția largă de benzină conține pînă la 30% hidrocarburi C_6 parafinice.

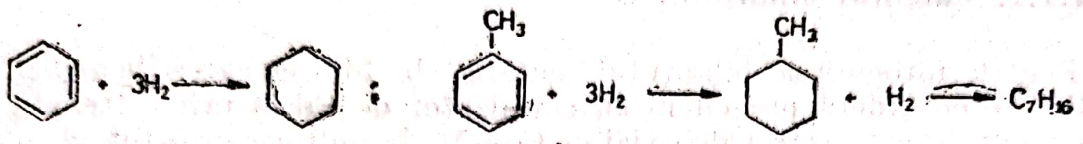
Scanned with OKEN Scanner

f) În coloana de benzină grea „tăierea" se face între aromatele C_8 și C_9. Se admite că fracția de benzină grea conține max. 2% din hidrocarburile aromatice C_8, iar fracția BTX conține 11—12% aromate C .

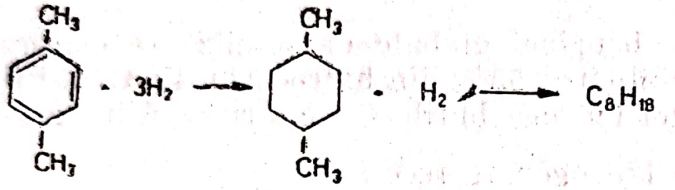
g) În reactorul de hidrogenare totală :

— olefinele se hidrogenează integral în parafinele corespunzătoare conform reacției (1.38)

— circa 1% din aromatele C_6—C_8 trec în naftenele respective, iar naftenele C_7—C_8 se deciclează apoi în parafine :



(1.42) (1.43) (1.44)



(1.45) (1.46)

— stirenul rămas se hidrogenează la etilbenzen conform (1.41).

h) Se admite la hidrogenarea totală un exces de hidrogen de 25%.

i) În coloana de stabilizare a BTX se admite că pleacă cu gazele reziduale circa 0,5% din hidrocarburile parafinice C_6.

Procedura de calcul. Urmărind schema din figura 1.30 se procedează după cum urmează :

1. Se determină pe baza ipotezei de la pct. a) cantitatea de ulei (fracția C_{10+}) ce se separă la baza coloanei de predistilare.

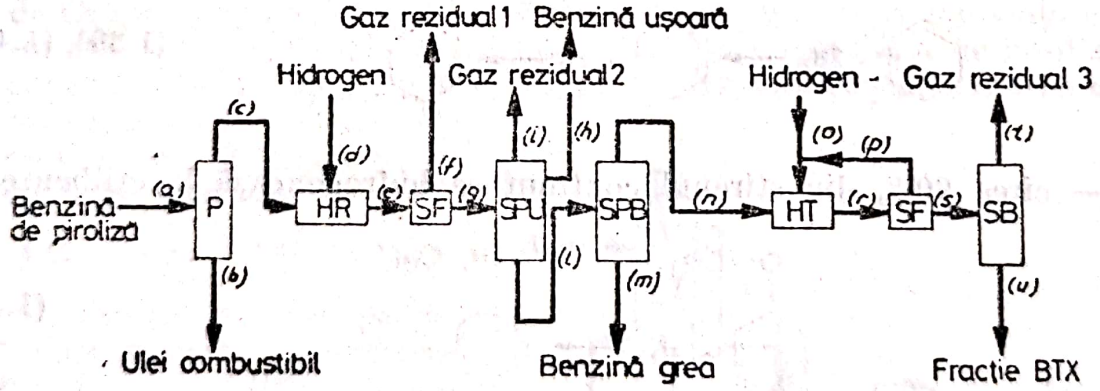


Fig. 1.30. Schema pentru calculul bilanțului material la hidrogenarea benzinei de piroliză: *P* — predistilare; *HR* — hidrogenare rece; *SF* — separator faze; *SPU* — separare benzină ușoară; *SPB* — separare *BTX*; *HT* — hidrogenare totală; *SB* — stabilizare *BTX*; *a*...*u* — fluxuri tehnologice.

2. Conform ipotezelor b) se determină stoichiometric cantitățile de hidrocarburi olefinice și parafinice ce se formează prin hidrogenarea dienelor precum și cantitățile de ciclohexenă, ciclohexan și etilbenzen formate, prin hidrogenarea benzenului și stirenului.

Scanned with OKEN Scanner

3. Se determină stoichiometric cantitatea de hidrogen necesară reacţiilor (1.37)—(1.41) şi pe baza ipotezelor c) şi d) se calculează cantitatea de hidrogen din exterior.

4. Pentru determinarea cantităţii de gaz rezidual după separarea fazelor se calculează un echilibru de faze în vasul separator la temperatura de 50°C şi 40 bar. Echilibrul se calculează prin încercări succesive admiţînd un raport $b = L/V$, care trebuie să se verifice.

5. Cantitatea şi compoziţia benzinei uşoare şi a fracţiei globale de benzină se determină conform ipotezei e) folosind distribuţia componenţilor după metoda Gilliland [50].

6. Cantitatea şi compoziţia fracţiei BTX şi a benzinei grele se determină conform ipotezei f) tot prin metoda Gilliland.

7. Se determină conform ipotezei g) cantităţile de hidrocarburi parafinice formate prin hidrogenarea olefinelor corespunzătoare, precum şi pierderile de benzen, toluen şi xileni prin hidrogenare la naftene şi apoi deciclizare la parafine.

8. Se calculează stoichiometric cantitatea de hidrogen necesară reacţiilor (1.42)—(1.46) şi apoi pe baza ipotezelor h) şi c) se determină cantitatea de hidrogen din exterior.

9. Pentru determinarea fazei lichid şi vapori în separator după hidrogenarea totală se calculează un echilibru de faze la 40°C şi 45,3 bar. Faza gazoasă din acest echilibru se adaugă la alimentarea reactorului de hidrogenare totală. Se repetă echilibrul de faze pînă cînd compoziţia fazei vapori rămîne practic neschimbată (sînt necesare 5—6 iteraţii). Pentru calculul echilibrului de faze se admite un raport $b = L/V$, care trebuie să se verifice.

La fiecare iteraţie constantele de echilibru ale hidrocarburilor se corectează ţinînd seama de prezenţa hidrogenului şi metanului.

10. Se determină cantitatea de gaze ce rezultă la stabilizarea fracţiei BTX conform ipotezei i) şi cantitatea de fracţie BTX ce se trimite la extracţia aromatelor.

Exemplu de calcul. Calculul bilanţului material pentru hidrogenarea a 100 kmol benzină de piroliză avînd compoziţia din tabelul 1.21.

Tabelul 1.21. **Compoziţia benzinei de piroliză [kmol]**

Nr. crt.	Component	kmol	Nr. crt.	Component	kmol
1	C_4 Parafine	0,14	15	C_8 Parafine	0,47
2	Olefine	0,12	16	Olefine	0,33
3	Diene	0,54	17	Diene	1,60
4	C_5 Parafine	2,96	18	Etilbenzen	1,03
5	Olefine	2,19	19	Xileni	4,97
6	Diene	10,77	20	Stiren	4,42
7	C_6 Parafine	1,31	21	C_9 Parafine	0,19
8	Olefine	0,95	22	Olefine	0,13
9	Diene	4,67	23	Diene	0,62
10	Benzen	32,26	24	Aromate	2,84
11	C_7 Parafine	0,54	25	C_{10} Parafine	0,35
12	Olefine	0,38	26	Olefine	0,25
13	Diene	1,82	27	Diene	1,20
14	Toluen	18,99	28	Aromate	3,96
				Total:	100,00

Scanned with OKEN Scanner

A. PREDISTILARE

Admiţînd că se separă ca ulei combustibil (*b*) după striparea cu abur 55 % din hidrocarburile C_{10+}, cantitatea şi compoziţia uleiului este :

		kmol
C_{10+} :	Parafine	$0,30 \cdot 0,55 = 0,19$
	Olefine	$0,25 \cdot 0,55 = 0,14$
	Diene	$1,20 \cdot 0,55 = 0,66$
	Aromate	$3,96 \cdot 0,55 = 2,18$
	Total	$= 3,17$

B. HIDROGENARE RECE

Benzina hidrogenată după hidrogenarea dienelor şi a 50 % din olefine cuprinde :

			kmol
C_4 :	Olefine	$(0,12 + 0,54) \cdot 0,5$	$= 0,33$
	Parafine	$0,14 + 0,33$	$= 0,47$
C_5 :	Olefine	$(2,19 + 10,77) \cdot 0,5$	$= 6,48$
	Parafine	$2,96 + 6,48$	$= 9,44$
C_6 :	Olefine	$(0,96 + 4,67) \cdot 0,5$	$= 2,81$
	Parafine	$1,31 + 2,81$	$= 4,12$
C_7 :	Olefine	$(0,38 + 1,82) \cdot 0,5$	$= 1,10$
	Parafine	$0,54 + 1,10$	$= 1,64$
C_8 :	Olefine	$(0,33 + 1,60) \cdot 0,5$	$= 0,97$
	Parafine	$0,47 + 0,97$	$= 1,44$
C_9 :	Olefine	$(0,13 + 0,62) \cdot 0,5$	$= 0,37$
	Parafine	$0,19 + 0,37$	$= 0,56$
C_{10+} :	Olefine	$(0,25 - 0,14 + 1,20 - 0,66)$	$= 0,32$
	Parafine	$0,35 - 0,19 + 0,32$	$= 0,48$

Total diene hidrogenate : $0,54 + 10,76 + 4,67 + 1,82 + 1,60 + 0,62 + 0,54 = 20,55$ kmol.
Total olefine hidrogenate : $0,33 + 6,48 + 2,81 + 1,10 + 0,97 + 0,37 + 0,32 = 12,38$ kmol.

Admiţînd că se hidrogenează 1 % din benzen în ciclohexenă, iar 50 % din ciclohexenă în ciclohexan şi 90 % din stiren în etilbenzen, benzina de piroliză hidrogenată mai conţine :

		kmol
Benzen	: $32,26 \cdot 0,99$	$= 31,94$
Ciclohexenă	: $(32,26 - 31,94) \cdot 0,5$	$= 0,16$
Ciclohexan	: $(32,26 - 31,94) \cdot 0,5$	$= 0,16$
Stiren	: $4,42 \cdot 0,10 \cdot$	$= 0,44$
Etilbenzen	: $1,03 + 4,42 - 0,44$	$= 5,01$

Cantitatea de hidrogen necesară reacţiilor de hidrogenare (1.37) — (1.41)

	kmol
— diene în olefine (1 mol H_2 la 1 mol diene) $20,55 \cdot 1$	$= 20,55$
— olefine în parafine (1 mol H_2 la 1 mol olefine) $12,38 \cdot 1$	$= 12,38$
— benzen în ciclohexană (2 mol H_2 la 1 mol benzen) $(32,26 - 31,94) \cdot 2$	$= 0,64$
— ciclohexenă în ciclohexan (1 mol H_2 la 1 mol ciclohexenă) $0,16 \cdot 1$	$= 0,16$
— stiren în etilbenzen (1 mol H_2 la 1 mol stiren) $(4,42 - 0,44) \cdot 1$	$= 3,98$
Total	37,71

La un exces de hidrogen de ~ 10 % cantitate de H_2 100 % necesară

$$37,71 \cdot 1,1 = 41,56 \text{ kmol}$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd concentrația hidrogenului egală cl 95 % mol (așa cum rezultă în general din instalația de piroliză), cantitatea de hidrogen din exterior (*d*) este :

$$41,56/0,95 = 43,75 \text{ kmol, restul de } 2,19 \text{ kmol fiind metan.}$$

Pentru determinarea compoziției gazului rezidual (*f*) și a lichidului din separatorul de faze (*g*) se calculează echilibrul de faze la ~ 50°C și 40 ata. În tabelul 1.22 se prezintă ultima iterație pentru calculul acestui echilibru.

Tanbelul 1.22. **Echilibrul de faze după hidrogenare rece la 50°C și 40 ata (ultima iterație)**

Nr. crt.	Component	Alimentare, F_i [kmol]	Constanta de echilibru, K_i	Lichid $L_i = F_i/\left(\frac{K_i}{b}+1\right)$ [kmol]	Vapori $V_i = F_i - L_i$ [kmol]
1	Hidrogen	3,85	49,3	1,61	2,24
2	Metan	2,19	10,0	1,70	0,49
3	C_4 Olefine	0,33	0,38	0,33	—
4	Parafine	0,47	0,25	0,47	—
5	C_5 Olefine	6,48	0,106	6,46	0,02
6	Parafine	9,44	0,097	9,41	0,03
7	C Olefine	2,81	0,065	2,80	0,01
8	Parafine	4,12	0,055	4,12	—
9	Benzen	31,94	0,028	31,91	0,03
10	Ciclohexenă	0,16	0,035	0,16	—
11	Ciclohexan	0,16	0,031	0,16	—
12	C Olefine	1,10	0,017	1,10	—
13	Parafine	1,64	0,014	1,64	—
14	Toluen	18,99	0,012	18,98	0,01
15	C Olefine	0,97	0,00	0,97	—
16	Parafine	1,44	0,00	1,44	—
17	Etilbenzen	5,00	0,00	5,01	—
18	Xileni	4,97	0,00	4,97	—
19	Stiren	0,44	0,00	0,44	—
20	C Olefine	0,37	0,00	0,37	—
21	Parafine	0,56	0,00	0,56	—
22	Aromate	2,84	0,00	2,84	—
23	C_{10} Olefine	0,32	0,00	0,32	—
24	Parafine	0,48	0,00	0,48	—
25	Aromate	1,78	0,00	1,78	—
	Total	102,86		100,03	2,83

$b = L/V = 100,03/2,83 = 35,3$ foarte ap³oape de 35,2 deci calculul este corect

C. SEPARARE BENZINA UȘOARĂ

Lichidul din echilibrul de faze calculat în tabelul 1.22 alimentează coloana de separare benzină ușoară. Aici „tăierea" se face între C_6 parafine și benzen. Se consideră 1 % pierderi de benzen în produsul de vîrf, respectiv 0,32 kmol. Din C_6 parafine 26,5 %, respectiv 1,09 kmol rămîn în bază. Restul de componenți se distribuie după Gilliland între vîrf și bază conform tabelului 1.23.

Produsul din baza coloanei de benzină ușoară alimentează coloana de BTX (*l*). Pentru produsul de vîrf se calculează un echilibru de faze în vasul de reflux al coloanei la 40°C și 1,65 bar. Rezultatul echilibrului de faze (ultima iterație) este arătat în tabelul 1.24. Faza gazoasă reprezintă gazul rezidual 2 (*i*).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.23. **Distribuția componenților între vîrf și bază în coloana de benzină ușoară**

Nr. crt.	Component	Alimentare [kmol]	Bază [kmol]	Vîrf [kmol]
1	Hidrogen	1,61	—	1,61
2	Metan	1,70	—	1,70
3	C_4 Olefine	0,33	—	0,33
4	Parafine	0,47	—	0,47
5	C_5 Olefine	6,46	—	6,46
6	Parafine	9,41	—	9,41
7	C Olefine	2,80	0,19	2,61
8	Parafine	4,12	1,09	3,03
9	Benzen	31,91	31,59	0,32
10	Ciclohexenă	0,16	0,16	—
11	Ciclohexan	0,16	0,16	—
12	C Olefine	1,10	1,10	—
13	Parafine	1,64	1,64	—
14	Toluen	18,98	18,98	—
15	C Olefine	0,97	0,97	—
16	Parafine	1,44	1,44	—
17	Etilbenzen	5,01	5,01	—
18	Xileni	4,97	4,97	—
19	Stiren	0,44	0,44	—
20	C Olefine	0,37	0,37	—
21	Parafine	0,56	0,56	—
22	Aromate	2,84	2,84	—
23	C_{10} Olefine	0,32	0,32	—
24	Parafine	0,48	0,48	—
25	Aromate	1,78	1,78	
	Total	100,03	74,09	25,94

Tabelul 1.24. **Echilibrul de faze în vasul de reflux al coloanei de benzină ușoară**

Se presupune $b = L/V = 1{,}868$

Nr. crt.	Component	Alimentare F_i [kmol]	Constantă de echilibru, K_i	Lichid $L_i = F_i/\left(\frac{K_i}{b}+1\right)$ [kmol]	Vapori $V_i = F_i - L_i$ [kmol]
1	Hidrogen	1,61	1080	—	1,61
2	Metan	1,70	280	—	1,70
3	C_4 Olefine	0,33	2,58	0,14	0,19
4	Parafine	0,47	2,26	0,21	0,26
5	C_5 Olefine	6,46	0,80	4,53	1,93
6	Parafine	9,41	0,73	6,77	2,64
7	C_6 Olefine	2,61	0,27	2,28	0,33
8	Parafine	3,03	0,24	2,68	0,35
9	Benzen	0,32	0,16	0,29	0,03
	T l	25,94		16,90	9,04

$b = L/V = 16{,}90/9{,}04 = 1{,}869$, eroarea este mică, deci calculul este corect.

Scanned with OKEN Scanner

D. SEPARARE BTX

În coloana de BTX „tăierea" se face între C_9 parafine și C_9 aromate, astfe încît pierderile de stiren în bază să nu depășească 2%, respectiv 0,01 kmol. Se consideră că din C_9 parafine rămîn în bază circa 14%, respectiv 0,08 Kmol. iar din C_9 aromate pleacă în fracția BTX circa 11%, respectiv 0,32 Kmol. Repartiția celorlalți componenți se face conform Gilliland și este dată în tabelul 1.25.

Tabelul 1.25. **Distribuția componenților între vîrf și bază în coloana BTX**

Nr. crt.	Component	Alimentare [kmol]	Baza [kmol]	Vîrf [kmol]
1	C_6 Olefine	0,19		0,19
2	Parafine	1,09		1,09
3	Benzen	31,59		31,59
4	Ciclohexenă	0,16		0,16
5	Ciclohexan	0,16		0,16
6	C_7 Olefine	1,10		1,10
7	Parafine	1,64		1,64
8	Toluen	18,98		18,98
9	C_8 Olefine	0,97		0,97
10	Parafine	1,44		1,44
11	Etilbenzen	5,01		5,01
12	Xileni	4,97		4,97
13	Stiren	0,44	0,01	0,43
14	C_9 Olefine	0,37	0,02	0,35
15	Parafine	0,56	0,08	0,48
16	Aromate	2,84	2,52	0,32
17	C_{10} Olefine	0,32	0,32	—
18	Parafine	0,48	0,48	—
19	Aromate	1,78	1,78	—
	Total :	74,09	5,21	68,88

Conținutul de stiren în produsul din bază — benzina grea — nu depășește 2% față de cel din alimentare, deci „tăierea" este corectă. Produsul de vîrf reprezintă fracția BTX (fluxul *n*), care intră la hidrogenare totală.

E. HIDROGENARE TOTALĂ

Se consideră că olefinele se hidrogenează integral în parafinele corespunzătoare, iar stirenul în etilbenzen. Se mai hidrogenează circa 1% din aromate. Benzenul trece în ciclohexan, toluenul în metilciclohexan care se deciclează apoi în C_7 parafine, iar xilenii în dimetilciclohexan, care trece în C_8 parafine. Efluentul la ieșirea din reactor conține :

		kmol
C_6 Parafine	: 1,09 + 0,19	= 1,28
Benzen	; 31,59 − 31,59 · 0,01	= 31,28
Ciclohexan	: 0,16 + 0,16 + 31,59 · 0,01	= 0,63
C_7 Parafine	: 1,64 + 1,10 + 18,98 · 0,01	= 2,74
Toluen	: 18,98 − 18,98 · 0,01	= 18,79
C_8 Parafine	: 1,44 + 0,97 + 0,05	= 2,46
Etilbenzen	: 5,01 + 0,43	= 5,44
Xileni	: 4,97 − 4,97 · 0,01	= 4,92
C_9 Parafine	: 0,84 + 0,35	= 0,83
C_9 Aromate	:	= 0,32

Total olefine hidrogenate : 0,19 + 1,10 + 0,97 + 0,35 ≈ 2,61 kmol.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de hidrogen necesară reacţiilor de hidrogenare (1.38), (1.42) — (1.46):

	kmol
— olefine în parafine (1 mol H_2 la 1 mol olefine) $2,61 \cdot 1$	$= 2,61$
— ciclohexenă în ciclohexan (1 mol H_2 la 1 mol CH) $0,16 \cdot 1$	$= 0,16$
— stiren în etilbenzen (1 mol H_2 la 1 mol stiren) $0,43 \cdot 1$	$= 0,43$
— benzen în ciclohexan (3 mol H_2 la 1 mol benzen) $31,59 \cdot 0,01$	$= 0,95$
— toluen în metilciclohexan şi apoi în parafine C_7 (4 mol H_2 la 1 mol toluen) $18,98 \cdot 0,01 \cdot 4$	$= 0,76$
— xileni în dimetilciclohexan şi apoi în parafine C_8 (4 mol H_2 la 1 mol xilen) $4,97 \cdot 0,01 \cdot 4$	$= 0,20$
Total	5,11

Admiţînd un exces de hidrogen de ~ 25 %, cantitatea de hidrogen proaspăt de concentraţie 100 % reprezintă:

$$5,11 \cdot 1,25 = 6,48 \text{ kmol}$$

La o concentraţie a hidrogenului de 95 % mol, cantitatea de hidrogen din exterior este:

$$6,48/0,95 = 6,82 \text{ kmol, în care } 0,34 \text{ kmol reprezintă metan}$$

Pentru a determina compoziţia fazei gazoase din separator după reactorul de hidrogenare totală (p), se calculează echilibrul de faze la 40°C şi 45,3 bar. Faza gazoasă din acest echilibru se adaugă la alimentarea reactorului şi se repetă echilibrul. Calculul se continuă pînă cînd compoziţia fazei gazoase rămîne practic neschimbată. În tabelul 1.26 se prezintă ultima iteraţie a echilibrului de faze. La fiecare calcul se corectează constantele hidrocarburilor datorită prezenţei hidrogenului şi metanului.

Tabelul 1.26 **Echilibrul de faze după hidrogenare totală la 40° C şi 45,3 ata (ultima iteraţie)**

Se presupune $b = L/V = 0,90$

Nr crt.	Component	BTX (n) [kmol]	Reciclu gaz (p) [kmol]	Total $(n) + (p)$ [kmol]	Constanta de echilibru, K_i	Lichid $L_i = F_i/(K_i/b + 1)$ [kmol]	Vapori $V_i = F_i - L_i$ [kmol]
1	Hidrogen	—	75,65	75,65	51,5	1,30	74,35
2	Metan	—	3,57	3,57	9,0	0,32	3,25
3	C_6 Parafine	1,28	0,03	1,31	0,018	1,28	0,03
4	Benzen	31,28	0,49	31,77	0,014	31,28	0,49
5	Ciclohexan	0,63	0,01	0,64	0,009	0,63	0,01
6	C_7 Parafine	2,74	0,02	2,76	0,006	2,74	0,02
7	Toluen	18,79	0,10	18,89	0,0047	18,79	0,10
8	C_8 Parafine	2,46	0,01	2,47	0,0023	2,46	0,01
9	Etilbenzen	5,44	0,02	5,46	0,0021	5,44	0,02
10	Xileni	4,92	0,01	4,93	0,002	4,92	0,001
11	C_9 Parafine	0,83	—	0,83	0,00	0,83	—
12	C_9 Aromate	0,32	—	0,32	0,00	0,32	—
	Total:	68,69	79,91	148,60		70,31	78,29

$b = L/V = 70,31/78,29 = 0,898$ faţă de 0,90, deci calculul este corect.

Scanned with OKEN Scanner

F. STABILIZAREA BTX

La stabilizare se elimină din fracția BTX hidrogenul în exces și metanul. Se admite că pleacă cu gazele 0,5% din C_6 parafine. Compoziția fracției BTX stabilizate (u) și a gazului rezidual (l) este dată în tabelul 1.27.

Tabelul 127. **Distribuția componenților între vîrf și bază în coloana de stabilizare**

Nr. crt.	Component	Alimentare, s [kmol]	Bază, u [kmol]	Vîrf, l [kmol]
1	Hidrogen	1,30	—	1,30
2	Metan	0,32	—	0,32
3	C_6 Parafine	1,28	1,27	0,01
4	Benzen	31,28	31,21	0,07
5	Ciclohexan	0,63	0,63	—
6	C_7 Parafine	2,74	2,74	—
7	Toluen	18,79	18,77	0,02
8	C_8 Parafine	2,46	2,46	—
9	Etilbenzen	5,44	5,44	—
10	Xileni	4,92	4,92	—
11	C_9 Parafine	0,83	0,83	—
12	C_9 Aromate	0,32	0,32	—
	Total :	70,31	68,59	1,72

1.4.5. Bilanț termic

A. REACTOR DE HIDROGENARE RECE

Se consideră un reactor de tip quasiizoterm. Căldura de reacție este preluată cu o circulație de apă caldă în sistem închis. Benzina și hidrogenul intră cu temperatura de 35°C, iar efluentul iese cu 75°C.

		kcal
Căldura intrată :		
— cu fluxul de benzină la 35°C (kmol · kcal/kmol, °C · °C)		
	$96,83 \cdot 43,2 \cdot 35$	= 115 905
unde : 34,2 kcal/kmol — căldura specifică a benzinei		
— cu fluxul de hidrogen la 35°C (kmol · kcal/kmol, °C · °C)		
	$43,75 \cdot 6,90 \cdot 35$	= 10 565
unde : 6,90 kcal/kmol — căldura specifică a hidrogenului		
— căldura reacțiilor de hidrogenare (kmol · kcal/kmol)		
dienelor în olefine	$20,55 \cdot 32\,800$	= 674 040
olefinelor în parafine	$12,38 \cdot 28\,000$	= 346 640
benzenului în ciclohexenă	$0,32 \cdot 21\,200$	= 6 785
ciclohexenei în ciclohexan	$0,16 \cdot 28\,600$	= 4 575
stirenului în etilbenzen	$3,98 \cdot 28\,400$	= 113 030
	Total căldură intrată	1 271 540
Căldura ieșită :		
— cu efluentul de la reacție la 75°C (kmol · kcal/kmol, °C · °C)		
	$102,86 \cdot 32,7 \cdot 75$	= 252 265
Căldura ce trebuie preluată cu agentul de răcire		1 019 275

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră că apa de răcire intră în reactor cu 45°C şi se încălzeşte la 58°C. Cantitatea de apă de răcire din circuit:

$$1\,019\,275/(58-45) = 78\,405 \text{ kg} \sim 78{,}4 \text{ m}^3$$

Circuitul de apă caldă este răcit cu apă recirculată. Cantitatea de apă recirculată la o diferenţă de temperatură de 10°C este:

$$1\,019\,275/10 = 101\,927{,}5 \text{ kg} \sim 102 \text{ m}^3$$

B. REACTOR DE HIDROGENARE TOTALĂ

Se consideră un reactor de tip adiabatic. Căldura de reacţie este preluată prin încălzirea efluentului. Temperatura la intrare: 290°C.

Căldura reacţiilor de hidrogenare (kmol · kcal/kmol)			kcal
— olefinelor în parafine	2,61 · 28 000	=	73 080
— ciclohexenei în ciclohexan	0,16 · 28 600	=	4 575
— stirenul în etilbenzen	0,43 · 28 400	=	12 210
— benzenului în ciclohexan	0,31 · 49 800	=	15 440
— toluenului în parafine C_7	0,19 · 24 200	=	4 600
— xilenilor în parafine C_8	0,05 · 18 600	=	930
	Total căldură de reacţie		110 835

Creşterea de temperatură datorită reacţiei (kcal/kmol · kcal/kmol, °C)

$$110\,835/148{,}60 \cdot 20{,}5 = 36{,}5°C$$

unde: 20,5 kcal/kmol, °C — căldura specifică a efluentului

Temperatura la ieşire din reactor

$$290 + 36{,}5 = 326{,}5°C$$

BIBLIOGRAFIE

1. * * — In: Chimie — Actualités, 1970, p. 13—16.
2. Chauvel, A. ş.a. — *"Production d'olefines et d'aromatiques"*, Ed. Technique, Paris 1980.
3. * * — In: Hydr. Process., nov. 1985, p. 18.
4. Claxton, G. — *"Benzole-production and uses"* The National Benzole and Allied Products Association, London, 1961, p. 381—392.
5. Vancheri, F. J., Wright, O. L. — In: Ind. Eng. Chem., 53, 1961, p. 15—18.
6. Skibiak, J. G., Schwartz, W. A. — In: Europ. Chem. News. Large Plants Supplement, 26 sept. 1969, p. 102—106.
7. Raşeev, A. S., Ionescu, C. — *"Reformare catalitică"*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1965.
8. Dauby, R., ş.a. — In: Europ. Chem. News, 16, 1969, p. 94—96.
9. Emmet, P. H. — *"Catalysis"*, Reinhold Publishing Corp., N.Y., 1958, vol. 6.
10. Burke, D. P. — In: Chem. Week. 1 nov. 1972, p. 23—33.
11. Germain, J. — *"Catalytic Conversions of Hydrocarbons"*. Academic Press, London — New York, 1969.
12. Edeleanu, A. G. — In: Erdoel und Kohle Erdgas Petrochem., 23, 1970, p. 23.
13. * * — In: Oil and Gas, 68 (15), 1970, p. 97.

Scanned with OKEN Scanner

14. VANDERVEN, J., MACKAY, J. — In : Oil and Gas Journ., 24 sept. 1973, p. 116—118.
15. BRAUN, A. O., ş.a. — In : Petrolieri International, aug. 1975, p. 15—24.
16. KUCHAR, P. J., ş.a. — In : Industrie du pétrole, 494, mai, 1978, p. 17—35.
17. PIETSCH, H., FRITZ, B. — In : Erdoel und Kohle, 12, 1959, p. 386—389.
18. BARBIER, J. C., a.ş. — In : Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, 220, 1973, p. 13—73.
19. * * — In : Oil and Gas Journ., 72 (34), 26 aug. 1974, p. 115—116.
20. HUGHES, T. R., ş.a. — In : Oil and Gas Journ., 74 (20), 17 mai 1976, p. 121—130.
21. SUTTON, E. A., ş.a. — In : Oil and Gas Journ., 60 (21), 22 mai 1972, p. 52—56.
22. VIDAL, A., ş.a. — In : Revue de l'Association Francaise des Techniciens du Pétrole, 224, 1974, p. 75—82.
23. * * — In : Oil and Gas Journ., 72, 26 aug. 1974, p. 115—116.
24. JACQUES, G. L., DUBOIS, PH. — In : Revue de l'Association Francaise du Pétrole, 217, 1973, p. 43—55.
25. ZDONIK, S. B., GREEN, E. J., HALLEE, L. P. — *"Manufacturing Ethylene"*. The Petroleum Publising Co., Tulsa, Oklahoma. Reprinted from Oil and Gas Journ., 1966, 1967, 1968, 1969 and 1970.
26. VĂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V., IVĂNUŞ, G. — *"Piroliza hidrocarburilor"*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
27. MĂCRIŞ, V. — *"Separarea gazelor de la piroliza hidrocarburilor"*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
28. JAMES, J. L., ş.a. — In : Revue A F T P , 217, 1973, p. 56—74.
29. * * — In : Oil and Gas Journ., 26 iun. 1967, p. 96—101.
30. ENNIS, B. P., ş.a. — In : Chemtech., nov. 1975, p. 693—699.
31. FROMENT, G. F., ş.a. — In : Oil and Gas Journ., 77 (16), 16 apr. 1979, p. 87—90.
32. WALL, F., WILT, R. — In : Oil and Gas Journ., 1 mai 1978.
33. ZDONIK, S. B., ş.a. — In : Petr. Intern., vol. 15, nr. 3, mart. 1975, p. 50—78.
34. LOHR, B., DITTMAN, H. — In : Oil and Gas Journ., 75 (27), 4 iul. 1977, p. 53—58.
35. ZDONIK, S. B., ş.a. — In : Hydr. Proc. vol. 54, 8, aug. 1975, p. 95—98 ; vol. 45, 9, sept. 1975, p. 164—168 ; vol. 54, 12, dec. 1975, p. 111—114 ; vol. 55, 1, ian. 1976, p. 149—154 ; vol. 55, 4, apr. 1976, p. 161—166.
36. * * — In : Oil and Gas Journ., 76 (18), 1 mai 1978, p. 75—76.
37. SHERWIN, M. B. — In : Hydr. Proc., mart. 1981, p. 43.
38. DE BLIECK, J., MOL, A. — In : Hydr. Proc., vol. 53, 2, febr. 1975, p. 50—78.
39. CHAMBERS, L. E., POTTER, W. S. — In : Hydr. Proc., vol. 53, 1, ian. 1974, p. 121—126, vol. 53, 3, mart. 1974, p. 95—100 ; vol. 53, 8, aug. 1974, p. 90—103.
40. MĂCRIŞ, V. — *"Ingineria derivaţilor etilenei şi propilenei"* vol. 1 Derivaţii etilenei, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, p. 38—39.
41. DRAAISMA, J. J. F., MOL. A. — In : Hydr. Proc., vol. 56, 4, apr. 1977, p. 149—155.
42. WOODHOUSE, G., ş.a. — In : Chem. Eng., vol. 81, 6, 18 mart. 1974, p. 72—85.
43. CHAMBERS, L. E., SINGER, H. — In : Am. Inst. of Chem. Eng., mart. 1977, Houston.
44. QUANT, J. T. — In : Chem. Eng. Progr., nov. 1977, p. 25—30.
45. FREILING, J. G., SIMONE, A. A. — In : Petr. and Petrochem. International, vol. 13, 2, febr. 1974, p. 75—82.
46. FRIEDMAN, L., ş.a. — In : Eur. Chem. News, 30 sept. 1966, p. 48—49.
47. KNIGHT, W. N. N. — In : Oil and Gas Journ. International. vol. 11, 2, febr. 1971, p. 34—35.
48. DERRIEN, M. L., ş.a. — In : Chem. Eng. Progr., 70, 1, ian. 1974, p. 74—80.
49. KUBO, H. ş.a. — In : Hydr. Proc. vol. 49, iul. 1970. p. 111—113.
50. ROBU, V. — *„Distilare, fracţionare, absorbţie"*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Buc., 1960.
51. * * — In : Hydr. Proc., vol 64, nov. 1985, p. 125.
52. MEHRA, Y. R. — Chem. Eng., oct. 27, 1986.

Scanned with OKEN Scanner

2. SEPARAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN FRACȚIA BTX

Pentru separarea hidrocarburilor aromatice de parafine sau naftene din fracțiile BTX obținute din benzinele de reformare catalitică sau piroliză se pot lua în considerații numeroase tehnici bazate în general pe procese fizice ca : fracționare, cristalizare, adsorbție, fracționare azeotropă, fracționare extractivă, extracție lichid-lichid. Unele din aceste tehnici sînt specifice pentru anumite compoziții ale alimentării sau anumite condiții de operare.

Tehnici ca, cristalizare sau adsorbție nu se aplică fracțiilor BTX, ci unor fracții înguste cu conținut ridicat de aromate. Astfel, prin cristalizare se separă benzenul (punct de congelare 5,55°C) din fracția de benzen cocsochimic sau din fracția îngustă C_6 din benzina de piroliză prin procedeul dezvoltat de *Newton Chambers*. De asemenea, prin cristalizare se separă în mod obișnuit *p*-xilenul (punct de congelare 13,5°C) de izomerii săi din fracția C_8.

O separare a hidrocarburilor aromatice de nearomate este posibilă și prin adsorbție pe adsorbanți solizi. În acest scop a fost propus *procedeul Arosorb* elaborat de *Sun Oil*. Nici acest procedeu nu se aplică însă în condiții economice fracțiilor BTX din benzine pentru eliminarea nearomatelor. El este utilizat cîteodată pentru obținerea unor benzine cu conținut foarte scăzut de hidrocarburi aromatice, benzine utilizate în scopuri speciale. Tehnica adsorbției pe adsorbanți solizi este însă aplicată cu succes unor fracții aromatice înguste. Astfel, în ultima vreme, un interes deosebit l-a căpătat separarea prin adsorbție pe site moleculare a *p*-xilenului din amestecul de xileni. Acest procedeu, relativ recent tinde să concureze procedeul clasic de separare a *p*-xilenului prin cristalizare.

2.1. FRACȚIONARE

Simpla fracționare nu poate fi folosită economic pentru separarea hidrocarburilor aromatice (benzen, toluen, etilbenzen, xileni) la purităţile cerute din benzinele de reformare și piroliză, întrucît nearomatele (parafine, naftene) prezente în benzină au punete de fierbere apropiate de cele ale aromatelor cu același număr de atomi de carbon sau formează cu acestea amestecuri azeotrope (benzenul formează, în anumite condiții,

azeotropi cu celelalte hidrocarburi din seria C_6). Fracționarea ca atare, de fapt o superfracționare, este folosită doar pentru separarea etilbenzenului de *o*-xilen din fracția C_8 și nu din benzină. Noile procedee de reformare catalitică, așa zise de „aromatizare", în care se obțin concentrate aromatice permit extinderea domeniului de utilizare a simplei fracționări. Astfel se poate obține toluen și fracție C_8 în condițiile de puritate cerute, direct din aceste concentrate.

Fracționarea este folosită însă în mod curent ca o etapă prealabilă sau complementară altor tehnici de separare. Astfel, prin fracționare simplă se separă din benzinele de reformare sau piroliză fracții înguste C_6, C_7, C_8 din care se extrag apoi aromatele respective prin alte tehnici cum ar fi fracționarea azeotropă, fracționarea extractivă sau cristalizarea. În tabelul 2.1 se prezintă proprietățile fizice ale constituienților aromatici din fracția BTX.

Tabelul 2.1. **Proprietățile fizice ale constituienților aromatici din fracția BTX**

Hidrocarbura	Temperatura de fierbere [°C]	Temperatura de cristalizare [°C]	Densitate la 20°C [kg/m³]
Benzen	80,1	+5,55	879
Toluen	110,6	−96	867
Xileni + etilbenzen	136,2—144,4	−95— +13,3	865,3—884,4

Diferența de puncte de fierbere între benzen, toluen și xileni de circa 20°C permite o separare relativ simplă a acestor constituienți prin fracționare. În tabelul 2.2 se arată consumurile de utilități pe tona de distilat C_6, C_7 și C_8. La cantități de distilate egale, fracțiunea de alte hidrocarburi cu puncte de fierbere vecine care trec în distilat odată cu aromatele, are o influență redusă asupra consumului de utilități.

De asemenea, după separarea aromatelor de nearomate din benzinele de reformare sau piroliză prin distilare extractivă sau extracție lichid-

Tabelul 2.2. **Consumuri de utilități la separarea fracției BTX prin fracționare**

Coloana de fracționare	C_6	C_7	C_8
Capacitate [t/an] distilat	40 000	120 000	220 000
Consum de utilități pe tona de distilat			
— Abur [t]	0,6	0,75	0,9
— Energie electrică [kWh]	5	5	6
— Apă de răcire [m³]	26	32,5	39

lichid, BTX este supus fracționării în vederea separării hidrocarburilor aromatice individuale : benzen, toluen, xileni (inclusiv etilbenzen). Tehnica fracționării simple poate fi utilizată atunci cînd conținutul de nearomate în amestecul de aromate este mai mic de 2%.

2.1.1. Separarea prin fracționare a amestecului BTX după îndepărtarea nearomatelor

Amestecul de aromate după îndepărtarea nearomatelor prin tehnici descrise în cap. 2.3 și 2.4 este fracționat în 3 coloane succesive de cîte 45 talere reale. În figura 2.1 se prezintă schema unei asemenea separări. Pentru a obține aromatele individuale la purităţile cerute de specificații, ele se extrag din coloană ca produse laterale cu 5—7 talere sub talerul de vîrf.

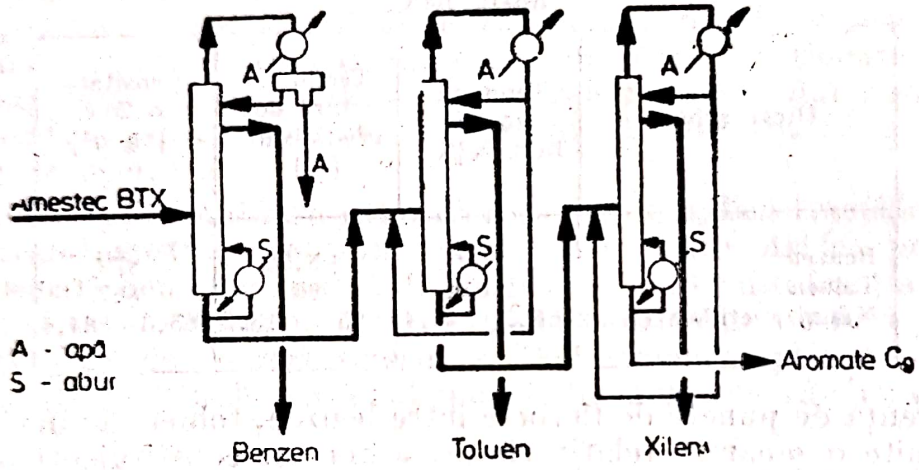


Fig. 2.1. Schema separării amestecului de aromate BTX.

În prima coloană de benzen se separă cantităţi mici de apă venită cu aromatele de la extracţie, apă ce se recirculă de regulă înapoi la faza de extracţie. Distilatul din coloana de toluen şi xileni se recirculă în alimentările coloanelor anterioare. În coloana de xileni se obţin în bază aromate C_9, care pot fi recirculate la piroliză în circuitul de ulei. În tabelul 2.3 se prezintă condiţiile de lucru la separarea acestui amestec.

Tabelul 2.3. **Condiţii de lucru la separarea aromatelor BTX**

Coloana	Benzen	Toluen	Xileni
Temperatura [°C]			
Vîrf coloană	81	110	140
Alimentare	52	136	159
Baza coloanei	136	150	180
Raport reflux/produs :			
Presiune [bar]			
Vîrf coloană	1,5	1,5	1,5
Baza coloanei	1,65	1,65	1,65

Scanned with OKEN Scanner

2.1.2. Calculul bilanțului material

Separarea amestecului BTX rezultat la extracția aromatelor din benzinele de reformare sau piroliză în hidrocarburi individuale se realizează în trei coloane de fracționare.

Ipoteze de calcul

a) Se consideră că rămîne în produsul din baza coloanelor, 0,5—0,6% din benzen și 0,4—0,5% din toluen conținute în alimentarea coloanelor.

b) Distilatele din coloanele de toluen și xileni conțin 90% toluen, respectiv xileni.

c) Rațiile de reflux/produs lateral în cele 3 coloane sînt: 3,3—3,5/1 la coloana de benzen, 2,7—2,9/1 la coloana de toluen și 1,9—2,1/1 la coloana de xileni.

Procedura de calcul

1. Se determină pe baza ipotezei a) cantitățile de benzen, toluen și xileni ce rămîn în produsul din baza coloanelor. Pentru primele 2 coloane această cantitate se reîntoarce în alimentare cu distilatul care se determină ținînd seama de ipoteza b).

2. Se calculează alimentarea coloanelor ținînd seama de reciclul din coloana din aval și se face bilanțul pe coloană determinîndu-se cantitatea și compoziția produsului lateral, a produsului din baza coloanei și a refluxului conform ipotezei c).

Exemplu de calcul

Se consideră un amestec de 100 kg BTX avînd compoziția:
55,71 B, 26,02% T; 17,41% X și 0,86% C_9 aromate.

A. COLOANA DE BENZEN

Cantitatea de benzen ce rămîne în baza coloanei și se recirculă în alimentare cu distilatul din coloana de toluen:

$$55,71 \cdot 0,53/100 = 0,30 \text{ kg}$$

Cantitatea de toluen ce se recirculă odată cu benzenul:

$$0,30 \cdot 90/10 = 2,67 \text{ kg}$$

Alimentarea coloanei: $100 + 0,30 + 2,67 = 102,97$ kg
Produs lateral-benzen: 55,71
Produsul din baza coloanei conține (kg)

— benzen	= 0,30
— toluen 26,02 + 2,67	= 28,69
— xileni	= 17,41
— C_9 aromate	= 0,86
Total	47,26

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de vapori în vîrful coloanei (egală cu cantitatea de reflux la un raport de 3,4/1): $55,71 \cdot 3,4 = 189,41$ kg.

B. COLOANA DE TOLUEN

Cantitatea de toluen ce rămîne în baza coloanei şi se recirculă în alimentare cu distilatul din coloana de xileni:

$$28,69 \cdot 0,41/100 = 0,12 \text{ kg}$$

Cantitatea de xileni ce se recirculă împreună cu toluenul

$$0,12 \cdot 90/10 = 1,07 \text{ kg}$$

Alimentarea coloanei: $47,26 + 0,12 + 1,07 = 48,45$ kg.
Distilat de vîrf: $0,30 + 2,67 = 2,97$ kg
Produs lateral-toluen: 26,02
Produsul din baza coloanei conţine (kg)

— toluen	=	0,12
— xileni 17,41 + 1,07	=	18,48
— C_9 aromate	=	0,86
Total		19,46

Cantitatea de reflux la un raport de 2,8/1: $26,02 \cdot 2,8 = 72,86$ kg
Cantitatea de vapori la vîrful coloanei: $72,86 + 2,97 = 75,83$ kg

C. COLOANA DE XILENI

Alimentarea coloanei: 19,46 kg
Cantitatea de distilat de vîrf: $0,12 + 1,07 = 1,19$ kg
Produs lateral-xileni: 17,41 kg
Produs în baza coloanei — C_9 aromate: 0,86 kg
Cantitatea de reflux la raport 1,97/1: $17,41 \cdot 1,97 = 34,30$ kg
Cantitatea de vapori la vîrful coloanei: $34,30 + 1,19 = 35,49$ kg.

2.2. FRACŢIONARE AZEOTROPĂ

Această tehnică de separare a aromatelor se bazează pe formarea unui amestec azeotrop între hidrocarburile nearomatice şi un antrenant polar, amestec ce fierbe la o temperatură mai scăzută decît aromatele. Antrenantul se introduce în amestecul de alimentare. El trebuie să poată fi uşor recuperat din azeotropul format, iar concentraţia lui în azeotrop trebuie să fie cît mai mică în vederea unui consum energetic minim la fracţionare. Din acelaşi motiv căldura sa latentă de vaporizare trebuie să fie scăzută [1]. Urmele de antrenant care rămîn în nearomate după separarea fazelor se îndepărtează prin extracţie cu apă. Drept antrenanţi

Scanned with OKEN Scanner

se folosesc acetonă sau metanol, cîteodată cu adăugarea unor mici cantităţi de apă.

Distilarea azeotropă se aplică în general unor fracţiuni înguste care conţin o singură hidrocarbură aromatică, cum ar fi fracţia de benzen sau cea de toluen. În primul caz se utilizează ca antrenant acetona, în cel de al 2-lea caz — metanol. Această tehnică permite separarea aromatelor în condiţii economice avantajoase. Se obţin randamente de 98% în benzen de puritate cerută şi 95% în toluen. Conţinutul de nearomate în alimentare determină raportul antrenant/alimentare ce trebuie utilizat. El trebuie limitat însă la mai puţin de 12% gr., ceea ce face ca procedeul să fie aplicat mai ales fracţiunilor de benzen cocsochimic. Alimentarea trebuie să fie lipsită de olefine, impunîndu-se hidrotratarea fracţiunilor înainte de separare. Orice variaţie în ceea ce priveşte natura impurităţilor conduce la schimbarea compoziţiei azeotropului şi deci la o separare mai puţin eficientă.

2.3. FRACŢIONARE EXTRACTIVĂ

Fracţionarea extractivă se deosebeşte de fracţionarea simplă prin aceea că are loc în prezenţa unui solvent cu punct de fierbere ridicat, care dizolvă selectiv aromatele. Acestea se separă apoi de solvent într-o altă coloană de distilare. Principiul fracţionării extractive este arătat în figura 2.2. Alimentarea se introduce la mijlocul coloanei de distilare extractivă, iar solventul aproape de vîrful coloanei. Se obţine ca distilat un rafinat liber de aromate. Produsul din baza coloanei ce conţine solvent şi aromate este separat în componenţi într-o coloană de stripare. De la baza acestei coloane solventul se reîntoarce în coloana de distilare extractivă [2].

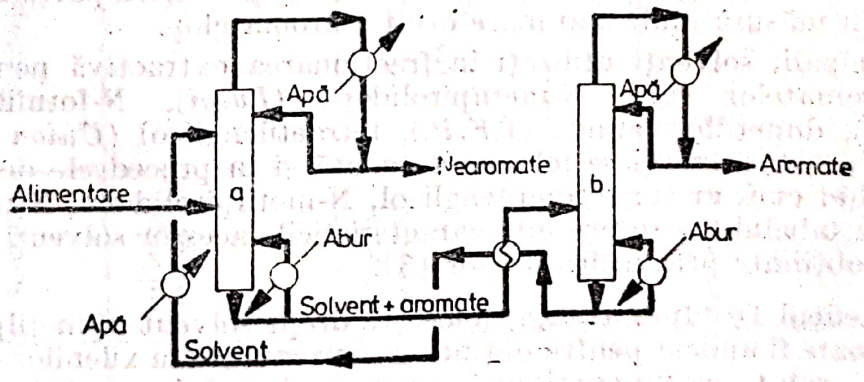


Fig. 2.2. Principiul fracţionării extractive:
a — distilare extractivă; *b* — stripare.

Faţă de această schemă clasică există mai multe alternative tehnologice. Astfel, solventul poate fi introdus chiar pe primul taler al coloanei de fracţionare extractivă în care caz rafinatul (nearomatele) trebuie eliberat de solvent într-o coloană aparte sau introdus circa 5 talere mai jos

Scanned with OKEN Scanner

și atunci rafinatul din vîrful coloanei este practic lipsit de solvent. Conținutul de solvent în nearomate depinde de condițiile de echilibru dintre solvent și rafinat. În general cu cît rafinatul conține cantități mai mici de hidrocarburi aromatice, cu atît conținutul de solvent în rafinat este mai mare. Într-o alternativă solventul rece joacă rol de reflux, iar într-o altă alternativă ca reflux se trimite o parte din distilat. Această din urmă soluție este mai frecvent utilizată. În unele cazuri se îndepărtează din solvent hidrocarburile aromatice cu punct de fierbere mai ridicat pentru a împiedica formarea pe talerele din vîrful coloanei a unei a doua faze lichide.

Solventul folosit în fracționarea extractivă este foarte diferit de cel utilizat în fracționarea azeotropă. El trebuie să aibă un punct de fierbere mai ridicat decît al componenților din alimentare, iar pe de altă parte rolul său este de a reține hidrocarburile aromatice, nearomatele trecînd în distilat. De asemenea, spre deosebire de extracția lichid-lichid, solventul trebuie să fie puțin polar pentru a se împiedica formarea a două faze lichide, chiar dacă conținutul în impurități este ridicat. Cantitatea de solvent ce intervine în fracționarea extractivă este relativ mare, avînd în vedere conținutul ridicat în aromate, față de nearomate, din alimentare.

Această tehnică de separare se aplică numai pentru obținerea unei singure hidrocarburi aromatice de mare puritate și deci alimentarea trebuie să fie practic lipsită de alte hidrocarburi aromatice concurente. Ca atare ea nu poate fi folosită pentru separarea aromatelor de nearomate din fracțiile BTX de la reformare sau piroliză. Ea necesită mai întîi o prefracționare, ceea ce o face să devină mai costisitoare în raport cu tehnica extracției lichid-lichid.

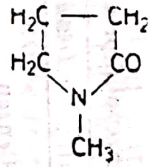
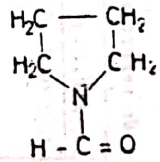
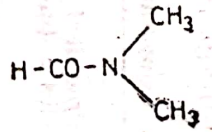
Fracționarea extractivă poate fi însă combinată cu extracția lichid-lichid, combinație în care extracția lichid-lichid servește pentru o separare grosieră a aromatelor de nearomate, iar fracționarea extractivă — pentru o separare fină, care să conducă la purități ridicate. În ambele tehnici se folosesc solvenți selectivi ce conțin grupe polare, astfel încît capacitatea lor de dizolvare a aromatelor este semnificativ mai ridicată decît a nearomatelor. Pe de altă parte, acești solvenți măresc presiunea parțială a nearomatelor în măsură mult mai mare decît a aromatelor.

Principalii solvenți utilizați în fracționarea extractivă pentru separarea aromatelor sînt: N-metilpirolidona (*Lurgi*), N-formilmorfolina (*Koppers*), dimetilformamida (*I.F.P.*), tetraetilenglicol (*Union Carbide*). Unii din acești solvenți se folosesc totodată și în procedeele de extracție lichid-lichid cum ar fi: tetraetilenglicol, N-metilpirolidonă, N-formilmorfolina. În tabelul 2.4 se prezintă caracteristicile acestor solvenți și performanțele obținute prin utilizarea lor [3].

Procedeul Distapex (Lurgi) folosește drept solvent *N*-metilpirolidonă [4]. El poate fi aplicat pentru obținerea benzenului sau xilenilor din fracții înguste C_6 sau C_8 cu un conținut în aromate de minimum 80%. Se obțin, în cazul benzenului, randamente de circa 95% introducînd solventul la cîteva talere sub primul taler al coloanei, fără a fi necesară distilarea rafinatului pentru recuperarea solventului. Dacă se dorește a se obține randamente peste 98%, solventul se introduce pe ultimul taler în care caz antrenările de solvent în rafinat sînt mari și reclamă distilarea acestuia. În cazul xilenilor se preferă o spălare cu apă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.4. **Proprietăţile solvenţilor şi performanţele procedeelor de fracţionare extractivă**

Procedeul	Firma	Solvent	Formula chimică	Proprietăţi fizice						Raţie de solvent	Randamente [%]	
				t_f [°C]	t_c [°C]	γ, kg/m³ la t [°C]		μ [cP] la t [°C]			Benzen	Toluen
Distapex	*Lurgi*	*N*-metilpirolidonă		202	−24,4	1027 1005	25 50	1,65 1,30	25 30	4/1−5/1	95−98	96
Morphylane	*Koppers*	*N*-formilmorfolină		244	20	1150	15	8,13 2,45	20 70	4,5/1−6/1	95−99,5	99
Formex	*Snam-Progetti*	*N*-formilmorfolină	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	4,5/1	99,0	−
−	*I.F.P.*	Dimetilformamidă		153	−61	945	25	0,80 0,38	25 100	3/1−5/1	95−99,5	−
Tetra	*Union Carbide*	Tetraetilenglicol	$HO-(CH_2-CH_2-O)_4-H$	328	−6,2	1130	20	60 1,8	20 150	5,5/1	99,9	99,2

Procedeul Morphylane elaborat de *Koppers* foloseşte drept solvent *N*-formilmorfolină. Acest solvent are o foarte bună selectivitate conducînd la creşterea volatilităţii relative a nearomatelor (naftene) faţă de aromate. De asemenea, capacitatea de dizolvare a nearomatelor este suficient de mare pentru a nu permite o separare a fazelor în coloană. Aromatele obţinute sînt libere de solvent şi nu reclamă o spălare ulterioară şi nici o tradin nearomate în scopul reducerii pierderilor de solvent. La separarea benzenului dintr-o fracţie benzenică de cocserie cu 4% nearomate s-au obţinut randamente de recuperarea benzenului de 99,5% gr. cu o puritate de 99,95%. Consumul de solvent pe tona de benzen este de 90 g fără instalaţie de recuperare retrogradă şi 15 g — cu recuperare. De asemenea, dintr-o fracţie de *o*-xilen de la reformare, conţinînd 3,5% gr. nearomate şi 0,35% gr. alte aromate, s-a obţinut *o*-xilen de puritate 99,5% gr. cu un randament de 99% gr. Consumul de solvent în acest caz este de 150 g, respectiv 30 g. fără şi cu instalaţie de recuperare retrogradă.

Acest procedeu poate fi utilizat şi pentru separarea aromatelor dintr-un amestec de 2 hidrocarburi aromatice ca de exemplu benzen-toluen sau toluen-xileni. Astfel, la tratarea unui amestec de 54% gr. benzen, 29,6% gr. toluen şi 16,4% gr. nearomate dintr-o benzină de piroliză se obţine benzen cu conţinut de nearomate $< 0{,}05\%$ gr. şi toluen de 0,001% gr. cu un grad de recuperare de 96% gr. Toluenul se obţine de puritate 94%, cu randament de 98% gr.

În procedeul I.F.P. se pot trata, pentru separarea benzenului, fracţii C_6 avînd un conţinut în hidrocarburi aromatice de 40—90%. În afară de efectul de solvent al aromatelor, dimetilformamida acţionează şi prin formarea de amestecuri azeotrope cu nearomatice. Pentru majoritatea constituenţilor nearomatici, azeotropii formaţi pot fi descompuşi prin injecţie de abur şi formarea altor azeotropi cu apa, ceea ce permite minimizarea pierderilor de solvent şi evitarea deci a spălării rafinatului. La o injecţie de abur de ~7% gr. faţă de debitul de vapori din coloană, doar 0,005% dimetilformamidă rămîne în rafinat. Atunci cînd se face separarea ben-

Tabelul 2.5. **Comparaţia procedeelor de separarea benzenului prin fracţionre extractivă**

Procedeul / Produs obţinut	*I.F.P.*	*Distapex (Lurgi)*		
		Benzen		Xileni
Produs obţinut [t/an]	120 000	120 000	320 000	320 000
Conţinut de produs în alimentare [%]	75	65	90	80
Investiţii [% faţă de *I.F.P.*]	100	145	164	190
Şarja iniţială de solvent [% faţă de I.F.P.]	100	200	600	700
Randament [%]	99,5	97	98,5	96
Consumuri pe tona de produs :				
— Materie primă	1,34	1,58	1,13	1,3
— Utilităţi				
Abur [t]	0,2	0,85	0,85	0,7
Energie electrică [kWh]	3,5	13,5	6,5	4,0
Apă de răcire [m³]	3,5	8,5	—	21,5
— Solvent (raport faţă de şarja iniţială)	2/1	0,45/1	0,33/1	0,33/1

Scanned with OKEN Scanner

zenului dintr-o fracţie C_6 provenind dintr-o instalaţie de reformare de tip „aromatizare" este economic a efectua o adsorbţie a solventului antrenat, în loc de injecţie de abur. Desorbţia solventului se face chiar cu materia primă.

În tabelul 2.5 se prezintă date economice comparative privind procedeele Lurgi şi I.F.P. (Institutul Francez de Petrol) la separarea benzenului prin fracţionare extractivă.

În **procedeul Formex (Snam Progetti)** ca şi în procedeul Morphylane se pot utiliza fracţii C_6 cu conţinut de nearomate de 25—30%, fără a fi necesară o prefracţionare prealabilă. Rafinatul obţinut ca produs de vîrf al coloanei de distilare extractivă nu necesită tratamente ulterioare.

2.4. EXTRACŢIE LICHID—LICHID

Avantajul extracţiei cu solvenţi este că se pot prelucra fracţii conţinînd BTX aşa cum rezultă ele de la reformare sau piroliză. După extracţia hidrocarburilor aromatice este necesară doar separarea lor prin fracţionare în hidrocarburi individuale C_6, C_7, C_8. Această tehnică de separare a constituit pînă recent singura metodă economică de obţinere a hidrocarburilor aromatice din seria BTX pornind de la fracţii largi de concentrate aromatice (60—145°C). Dezavantajul constă în faptul că odată cu benzenul şi xilenii — produse foarte căutate de industria chimică — se obţine şi toluenul pentru care nu există piaţă de desfacere. Odată cu evoluţia tehnicii de separare a toluenului şi xilenilor prin simplă fracţionare procedeele de extracţie riscă să-şi piardă interesul, avînd în vedere că fracţionarea extractivă poate fi aplicată fracţiei C_6 în vederea obţinerii benzenului.

Extracţia lichid-lichid foloseşte proprietatea unor compuşi polari de a dizolva aromatele fiind puţin miscibili cu hidrocarburi naftenice sau parafinice. Principiul de funcţionare al oricărei instalaţii de extracţie lichid-lichid este arătat în figura 2.3. Alimentarea se introduce la mijlocul extractorului cu mai multe trepte. Solventul introdus în partea superioară

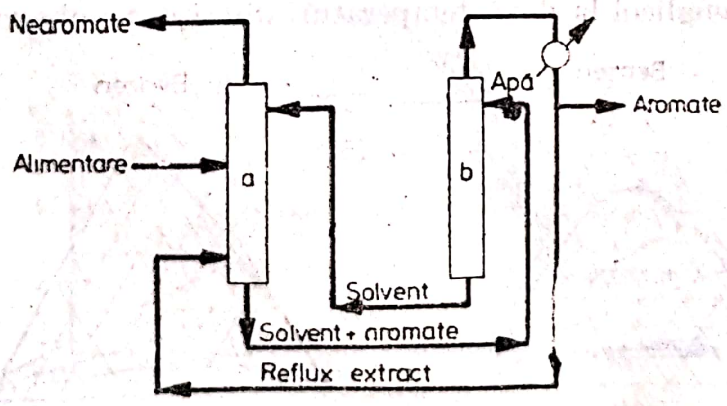


Fig. 2.3. Principiul extracţiei lichid-lichid:
a — extracţie lichid-lichid; *b* — fracţionare.

a coloanei de extracție curge de sus în jos, dizolvă aromatele și ies împreună pe la partea inferioară. Introducerea unui reflux de extract în partea inferioară a extractorului permite eliminarea, aproape totală, a nearomatelor. Aromatele se separă apoi de solvent fie direct prin fracționare, fie mai întîi prin reextracție urmată de fracționare. Fracționarea se realizează în general în 2 etape. În prima etapă se folosește o fracționare extractivă care permite creșterea purității aromatelor utilizînd ca reflux hidrocarburile parafinice ușoare și benzenul antrenat ce ies pe vîrful coloanei („back wash"). A doua etapă este o simplă fracționare cu ajutorul căreia hidrocarburile aromatice pure se separă de solvent. În unele cazuri se utilizează, în locul fracționării extractive, o a 2-a extracție (reextracție) cu ajutorul unui solvent parafinic care se recuperează apoi prin fracționare și se utilizează ca reflux în coloană („back wash") [5]. Nearomatele nu sînt dizolvate de solvent și părăsesc extractorul pe la partea superioară ca rafinat, urmînd a fi eliberate de urmele de solvent.

Diversele alternative ale acestui proces de separare diferă între ele prin modul de îndepărtare a solventului din rafinat, precum și din extract, regenerarea solventului și prelucrarea ulterioară a aromatelor pentru a corespunde specificației cerute [6].

Deși s-a propus un număr mare de solvenți numai unii din aceștia au găsit utilizare industrială, întrucît solventul trebuie să răspundă unor criterii și anume [1], [2].

— să aibă o capacitate mare de dizolvare a aromatelor pentru a nu se utiliza cantități mari de solvent;

— să aibă o selectivitate ridicată pentru a obține un produs de puritate ridicată;

— să formeze o zonă de nemiscibilitate cu amestecul supus extracției;

— să aibă o densitate cît mai diferită de cea a alimentării și o viscozitate mică;

— diferența între temperatura de fierbere a solventului și aromatelor să fie suficient de mare și să aibă o bună stabilitate termică;

— să nu fie coroziv, toxic și să aibă un preț scăzut.

Caracteristicile cele mai importante ale unui solvent sînt selectivitatea și capacitatea de dizolvare. Prin creșterea polarității solventului selectivitatea crește, dar capacitatea de dizolvare scade.

În figura 2.4 se arată diagrama de echilibru a amestecului benzen-*n*-heptan-dietilenglicol la două temperaturi diferite. Se observă că la o con-

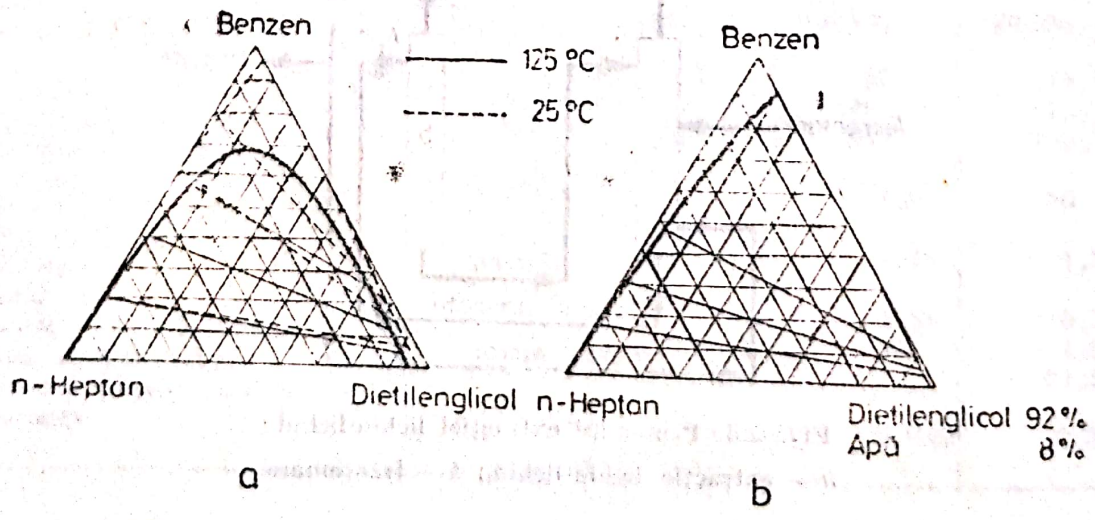


Fig. 2.4. Diagrama de echilibru a amestecului benzen, *n*-heptan, dietilenglicol.

centrație a benzenului în alimentare mai mare de 70% (fig. 2,4. *a*) nu este posibil a obține două faze în echilibru la 125°C, indiferent de cantitatea de solvent (dietilenglicol) adăugată. Pentru a putea separa hidrocarburile aromatice în stare pură este necesar ca diagrama de echilibru să fie deschisă, adică să taie axa compozițiilor binare aromate-solvent. Aceasta se poate realiza prin adăugarea de 8% apă la dietilenglicol la temperatura de 125°C așa cum se indică în diagrama din figura 2.4, *b*.

Capacitatea extractorului crește cu creșterea diferenței de densitate între faze și scade cu viscozitatea. Din diagrama fig. 2.4, *a* se poate vedea că extracția aromatelor cu distilenglicol se poate face în condiții bune la 25°C, dar din cauza viscozității prea ridicate a dietilenglicolului la această temperatură, trebuie să se opereze la 125°C.

Temperatura de fierbere a solventului și cantitatea de solvent utilizată determină cantitatea de căldură consumată la recuperarea solventului. Ea trebuie să fie în general cu 30—40°C superioară temperaturii de fierbere a aromatelor ce se separă. În tabelul 2.6 se prezintă solvenții utilizați în instalațiile industriale cu caracteristicile lor fizice [7], [8], [9], [10], [11], [12].

În general este greu de găsit un solvent care să răspundă tuturor cerințelor unui solvent de extracție ideal. Din această cauză este necesar a corecta imperfecțiunile solventului. Astfel, în cazul dietilenglicolului, prin adăugare de 8% apă, performanțele acestuia se îmbunătățesc așa cum rezultă din diagrama fig. 2.4, *b*. Se pot, de asemeni, amesteca mai mulți solvenți, ceea ce permite modificarea proprietăților fiecăruia luat în parte. Diagrama din figura 2.5 arată că se poate mări sensibil selectivitatea solventului N-metilpirolidonă prin adăugarea unui co-solvent, cu o anumită scădere a capacității de dizolvare. Diagrama a fost construită pe baza unui amestec solvent (amestec)/benzen/*n*-heptan de 70/20/10 utilizînd drept co-solvent : dimetilformamida, glicerină, etilenglicol, monoeta-

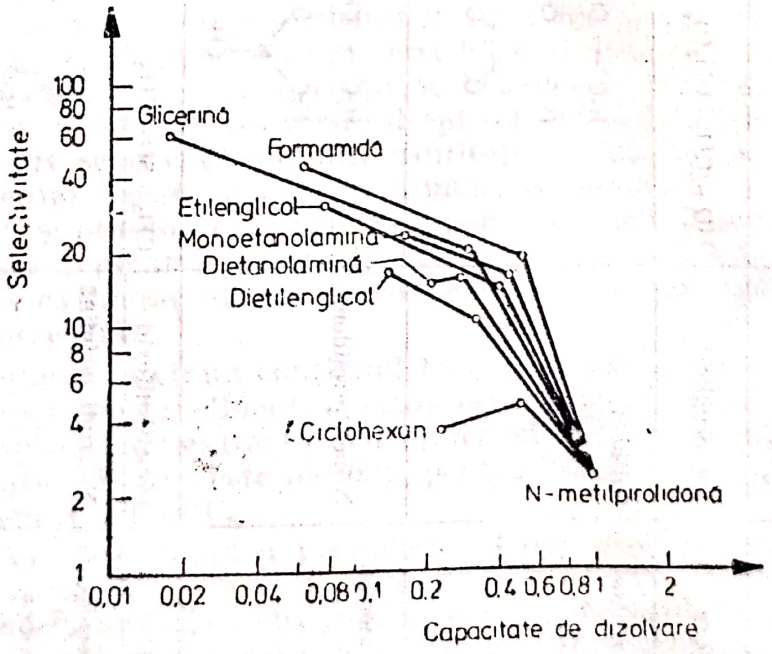
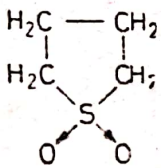
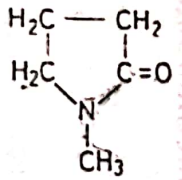
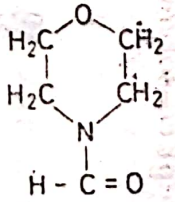


Fig. 2.5. Efectul adăugării de alți solvenți la N-metilpirolidonă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.6. **Caracteristicile solvenților de extracție**

Procedeul	Solventul	Formula chimică	Caracteristici fizice						Raport solvent/alimentare
			t_f [°C]	t_e [°C]	γ [kg/m³] la t [°C]		μ [cP] la t [°C]		
Udex	Dietilenglicol	$HO-(CH_2-CH_2O)_2-H$	245	−8	1110	30	27,0 2,5	30 100	6/1—8/1 vol.
Sulfolan și *Arco*	Sulfolan		287	27,8	1260 1200	30 100	10,3 2,5	30 100	3/1—6/1 gr.
Arosolvan	N-metilpirolidonă		202	−24,4	1027 1005	25 50	1,65 1,30	25 30	3,5/—6/1 gr.
I.F.P.	Dimetilsulfoxid	$CH_3-SO-CH_3$	189	18,4	1100	20	1,99	25	4/1 gr.
Morphylane și *Formex*	N-formilmorfolină		244	20	1150	15	8,13	20	4,5/1—6/1 gr. 5/1—6,5/1 gr.
Aromex	Diglicolamină	$NH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2O$	221	−9,4	1060	20	31,8 8,5	20 50	4,5/1—6/1 gr.

Scanned with OKEN Scanner

nolamină. Un interes mai deosebit îl prezintă etilenglicolul; formamida este instabilă termic [13].

Pentru îmbunătăţirea activităţii solventului se poate interveni şi asupra modului de operare. Astfel, prin recircularea unei părţi din extract, aşa cum se arată în figura 2.3, se poate mări concentraţia aromatelor în coloană şi deci puritatea produsului (*procedeul Udex*). Prin recircularea la extracţie a unor hidrocarburi parafinice volatile se îndepărtează din extract urmele de hidrocarburi parafinice grele dizolvate, în special cele cu punct de fierbere apropiat de al aromatelor. Se obţine astfel un amestec mai uşor de separat prin fracţionare. Această operaţie se numeşte *„spălare retrogradă"* (*„back wash"*). Hidrocarburile parafinice recirculate pot fi mai volatile decît cele din alimentarea coloanei de extracţie (procedeul cu dimetilsulfoxid) sau cele mai volatile din amestecul de alimentare (procedeul cu sulfolan, cu NMP). În acest din urmă caz însă este necesară mai întîi o separare a acestor parafine într-o coloană de fracţionare extractivă şi apoi recircularea lor.

Primul procedeu de extracţie a aromatelor a fost *procedeul Edeleanu* elaborat în 1910, care folosea drept solvent bioxid de sulf lichid. Iniţial folosit pentru dezaromatizarea petrolului şi motorinei, acest procedeu a fost modificat pentru obţinerea de aromate pure. Deşi diagrama de echilibru a acestui solvent arată că nu se pot obţine aromate de o puritate superioasă a 73% la —29°C, utilizînd o „spălare retrogradă" cu petrol se pot obţine — cu randamente acceptabile — purităţi de 95% pentru benzen şi toluen şi 96% pentru xileni. Acest procedeu este singurul care utilizează un solvent cu punct de fierbere mai scăzut decît al aromatelor.

2.4.1. Procedeul Udex

Acest procedeu a fost elaborat în 1952 de *Dow* şi licenţiat de U.O.P. pentru extracţia aromatelor din seria BTX şi obţinerea lor în stare pură. Drept alimentare pot servi fracţii de benzină de la reformare catalitică, piroliza sau cocserii. Se utilizează drept solvent dietilenglicol sau trietilenglicol, la care se adaugă anumite cantităţi de apă. Raţia de solvent (solvent/alimentare) este de 6—8 în volume, la temperatura de extracţie de 140—150°C şi presiuni de 9 bar. Recuperarea aromatelor are loc la aceeaşi temperatură (operare izotermă), dar la presiuni diferite (mai scăzute). Coloana de extracţie este de tip contracurent cu mai multe trepte prevăzută cu talere sită.

Se obţine un extract conţinînd 15% aromatice, care este destins la o presiune mai mică; efluentul gazos este utilizat, după condensare, ca reflux la coloana de extracţie, iar efluentul lichid este supus fracţionării. Randamentul obţinut este de 99% pentru benzen, 97% pentru toluen şi 92% pentru aromate C_8.

Schema simplificată a procedeului Udex este arătată în figura 2.6 [14]. Solventul din extractor, îmbogăţit cu aromate intră în coloana de stripare unde produsul de vîrf (conţnînd parafine dizolvate şi benzen antrenat) se dă ca reflux în coloana de extracţie. Hidrocarburile aromatice separate de solvent se spală cu apă şi se tratează cu pămînt decolorant, iar

Scanned with OKEN Scanner

solventul este readus în partea superioară a coloanei. Faza apoasă ce se separă la condensarea vaporilor în coloana de stripare, este folosită pentru spălarea de solvent a extractului și rafinatului, iar o parte se reîntoarce în coloană. O parte din solvent se regenerează continuu în vederea îndepărtări impurităților ce se acumulează. Rafinarea cu pămînt decolorant a extractului se face pentru îndepărtarea olefinelor, după care extractul este separat prin fracționare în hidrocarburi individuale.

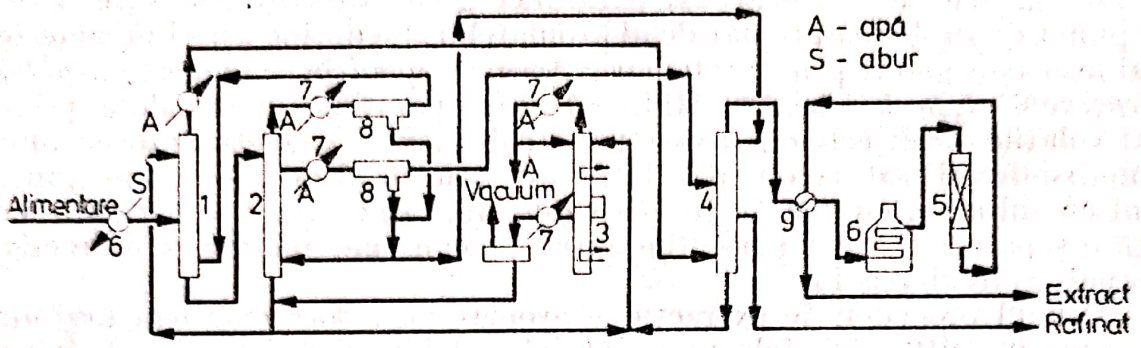


Fig. 2.6. Schema procedeului Udex de extracție a aromatelor :
1 — extractor; *2* — coloană de stripare; *3* — coloană distilare apă și solvent; *4* — coloană spălare apă; *5* — tratare cu pămînt decolorant; *6* — preîncălzitor; *7* — condensator; *8* — separator faze; *9* — schimbător de căldură.

În tabelul 2.7 se prezintă performanțele acestui procedeu de extracție folosind o fracție aromatică cu interval de fierbere 66—150°C.

În locul amestecului dietilenglicol-trietilenglicol se poate utiliza numai trietilenglicol [15]. Rezultate bune se obțin și cu tetraetilenglicol, în care caz aromatele se separă de solvent prin reextracție [16].

Tabelul 2.7. **Performanțele procedeului de extracție Udex**

Fluxul	Alimentare	Rafinat	Extract
Benzen	7,5	0,1	7,4
Toluen	21,2	0,4	20,8
Xileni + etilbenzen	20,0	2,0	18,0
Aromate C_9	0,9	0,2	0,7
Nearomate	50,4	50,4	0,7
Total :	100,0	53,1	46,9

Există peste 50 de instalații cu capacitate de pînă la 1,2 mil. t/an care folosesc acest procedeu. La apariția altor procedee concurente după 1965 acest procedeu a fost practic abandonat, multe din instalații fiind modificate pentru a utiliza alți solvenți.

2.4.2. Procedeul Sulfolan

Procedeul dezvoltat de Shell și comercializat de U.O.P. folosește ca solvent sulfolan [13]. Acest solvent are o capacitate de dizolvare mai ridicată față de hidrocarburi, în special aromate și o selectivitate mai bună.

Scanned with OKEN Scanner

Selectivitatea față de hidrocarburi saturate este mai puțin sensibilă la diferențele dintre masa moleculară a componentelor saturate și aromatice decît în sistemele cu etilenglicol. Sulfolanul este mai stabil la încălzire și oxidare și are o capacitate termică mai scăzută. Are avantajul că nu este coroziv, astfel încît instalația poate fi realizată din oțel obișnuit. Spre deosebire de etilenglicol, la folosrea sulfolanului există o limită privind puritatea aromatelor („plait point"). Pentru a crește puritatea aromatelor *Shell* folosește un al doilea solvent, o fracție patafinică cu punct de fierbere ridicat (circa 16 atomi de C).

Se utilizează un extractor în care contactul intim dintre hidrocarburi și solvent se obține prin agitare cu ajutorul unor dispozitive legate solidar de un arbore rotativ central și un număr de șicane. Acest tip de extractor este cunoscut sub numele de RDC („Rotating Disc Contactor"). Diametrul maxim al extractorului, la care eficiența este încă ridicată, este de 3 m. Extracția are loc între 50 și 100°C după natura alimentării, la o presiune de 3—4 bar.

În figura 2.7 se arată schema simplificată a procedeului sulfolan de extracție a aromatelor.

Alimentarea se introduce la mijlocul extractorului, iar solventul — în partea superioară. Amestecul de solvent și aromate de la partea inferioară a extractorului mai conține hidrocarburi saturate. Pentru îndepărtarea

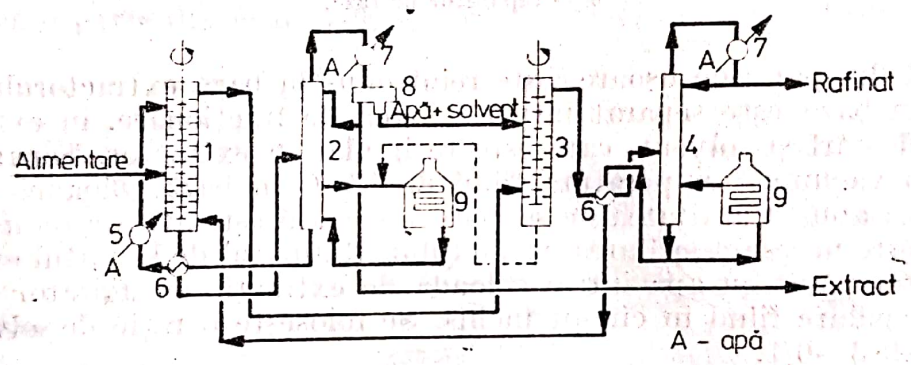


Fig. 2.7. Schema procedeului Sulfolan de extracție a aromatelor:
1 — extractor; *2* — coloană stripare extract; *3* — coloană spălare (reextracție); *4* — coloană de rectificare; *5* — răcitor; *6* — schimbător de căldură; *7* — condensator; *8* — separator de faze; *9* — preîncălzitor.

acestora se injectează la baza extractorului un alt solvent constituit, așa cum s-a arătat mai sus, din hidrocarburi saturate grele, care dislocuiesc pe cele ușoare din amestec. Faza de extract trece apoi într-o coloană de stripare unde aromatele sînt stripate cu abur. După condensare, extractul se separă de apă, o parte din extract fiind folosită ca reflux în coloană. Apa servește pentru spălarea într-un extractor cu agitare tip RDC a rafinatului. Separarea rafinatului de solvent se realizează prin fracționare.

O soluție optimă pentru extracția aromatelor este combinarea tehnicii de extracție lichid-lichid cu fracționarea extractivă [17]. *Shell* a elaborat un asemenea procedeu folosind sulfolan drept solvent [14]. Schema procedeului combinat extracție și fracționare extractivă este prezentată în figura 2.8.

Scanned with OKEN Scanner

În procedeul combinat nu se mai folosește al doilea solvent și deci lipsește separarea dintre acest solvent și rafinat. Extractorul este tot de tipul cu agitator central (RDC) cu 10—12 trepte. Faza de extract de la baza extractorului intră la vrful coloanei de fracționare extractivă unde are loc o îmbogățire a extractului. Distilatul din această coloană, format în

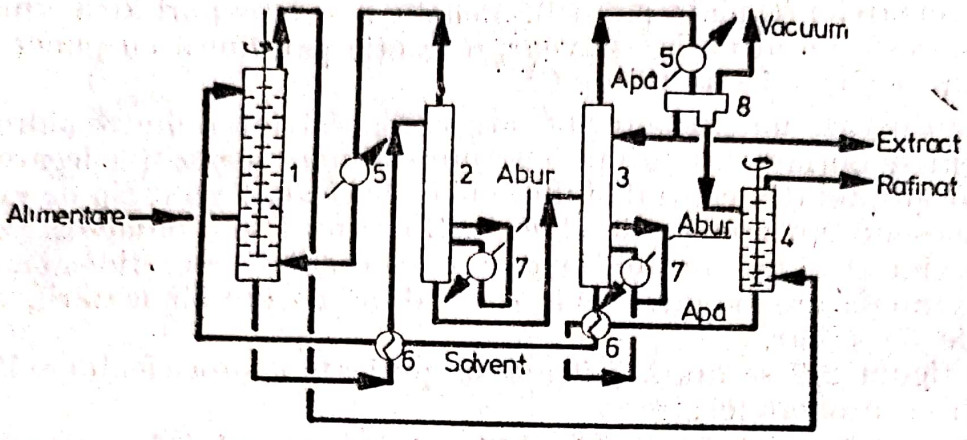


Fig. 2.8. Schema procedeului combinat extracție-fracționare extractivă:
1 — extractor; *2* — coloană fracționare extractivă; *3* — coloană recuperare solvent; *4* — extractor pentru spălare rafinat; *5* — condensator; *6* — schimbător de căldură; *7* — refierbător; *8* — separator de faze.

principal din parafine ușoare, este reintrodus în baza extractorului. Produsul din bază este separat într-o coloană de fracționare, în extract ca produs de vîrf și solvent, care este recirculat în extractor. Separarea se face sub vacuum, temperatura fiind de 180°C în baza coloanei unde se injectează abur. Cantitatea de solvent antrenată este atît de redusă, încît nu mai este necesară spălarea extractului. Rafinatul de la vîrful extractorului este spălat cu apă într-o coloană de extracție cu agitator central, apa de spălare fiind în circuit închis. Se folosește o rație de solvent/alimentare de 3—6/1.

La extracția unei fracții BTX de la reformarea catalitică cu conținut de aromate de 50—60% prin acest procedeu se obțin randamente de 99,5% pentru benzen, 98,5% pentru toluen și 97% pentru xileni. Puritatea produselor este foarte ridicată (99,99% la benzen, 99,98% la toluen și 99,90% la xileni)

Procedeul sulfolane de extracție a aromatelor, în forma sa convențională sau combinat cu fracționarea extractivă, este utilizat în peste 40 de instalații.

2.4.3. Procedeul Arosolvan

Acest procedeu elaborat de *Lurgi* folosește ca solvent N-metilpirolidonă [18], [19]. Viscozitatea scăzută și capacitatea de dizolvare ridicată față de aromate a NMP permite operarea la temperaturi scăzute (circa

30°C) și presiune normală. În afara unei capacități ridicate de dizolvare, NMP prezintă o selectivitate ridicată, care este îmbunătățită prin adăugare de 12—13% apă. Acesta face ca toate impuritățile organice ca : polimeri din benzina de piroliză, inhibitori, stabilizatori să rămînă în faza de hidrocarburi. Ca urmare, o regenerare specială a solventului nu este necesară. Separarea lui de nearomate se face printr-o spălare simplă cu cantități mici de apă. Pierderile de solvent sînt reduse ca urmare a stabilității termice ridicate. NMP nu este corozivă, deci se poate lucra în aparatură din oțel obișnuit. De asemenea, nu este toxică. Prețul NMP este pe jumătate față de cel al sulfolanului, de exemplu.

În procedeul Arosolvan se pot prelucra fracții de benzină ce conțin monoolefine, obținîndu-se hidrocarburi aromatice de mare puritate, fără a fi necesară tratarea extractului cu pămînt decolorant. În locul unui reflux de extract sau a unui solvent suplimentar se folosește un „reflux mixt" format din nearomate și aromate. Nearomatele (numite „pentan sînt hidrocarburi cu punct de fierbere sub 70°C prezente în toate benzinele de reformare sau piroliză.

Pentru realizarea contactului intim între faze se utilizează o serie de decantoare așezate unul peste altul într-o coloană conform figurii 2.9. Sînt necesare 30 de asemenea elemente. Fiecare element constă din :

— o zonă de decantare prevăzută cu șicane unde efluentul ce vine din treapta superioară se separă într-o fază grea și o fază ușoară, care antrenează o parte din faza grea și urcă în treapta superioară ;

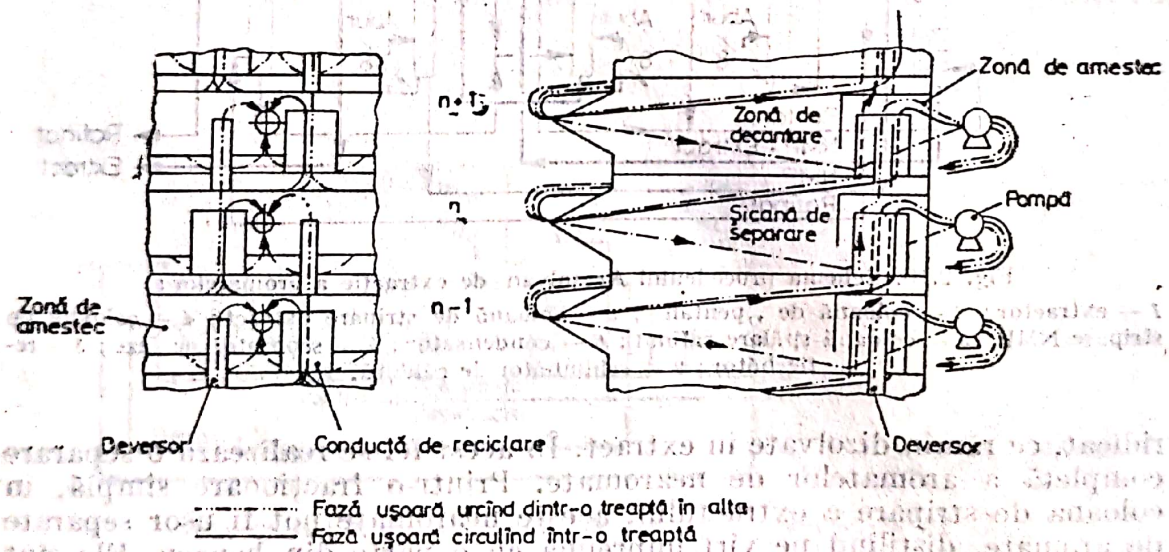


Fig. 2.9. Sistem „mixer-settler".

— o șicană de separare a fazelor ușoară și grea care vine din treapta inferioară ;

— o zonă de amestec, în care se realizează amestecarea a 3 efluenți : faza ușoară separată pe șicana elementului situat cu 2 trepte mai jos, faza grea decantată în zona șicanelor și faza grea separată pe șicana elementului considerat ;

Scanned with OKEN Scanner

— o pompă ce preia amestecul de faze şi-l trimite în treapta imediat inferioară în zona de decantare.

Modul de funcţionare al acestui extractor denumit „*mixer-settler*" este următorul. Faza grea curge prin gravitaţie în jos, în timp ce faza uşoară se deplasează în sus prin circulaţie naturală. Ambele faze sînt amestecate în pompă (*mixer*) atît de intens încît se stabileşte un echilibru între faze. Fiecare treaptă reprezintă în acest fel un echilibru teoretic. Fazele se separă în decantor (*settler*). Fiecare 6 pompe sînt acţionate de un motor. Acest extractor are avantajul că poate fi utilizat la capacităţi mari, putînd ajunge la diametre de 6—7 m.

Schema simplificată a instalaţiei Arosolvan este prezentată în figura 2.10. Alimentarea concentrată în aromate se introduce în treapta 10—12 a extractorului. Solventul curge ca fază grea de sus în jos şi dizolvă astfel aromatele din amestecul de alimentare. Faza uşoară ce se ridică înspre vîrful extractorului constă din nearomate şi cantităţi mici de solvent şi aromate antrenate. În partea de jos a extractorului, în aspiraţia pompei de amestec cea mai de jos,se introduce un aşa numit „reflux mixt". Nearomatele din refluxul mixt înlocuiesc nearomatele cu punct de fierbere mai

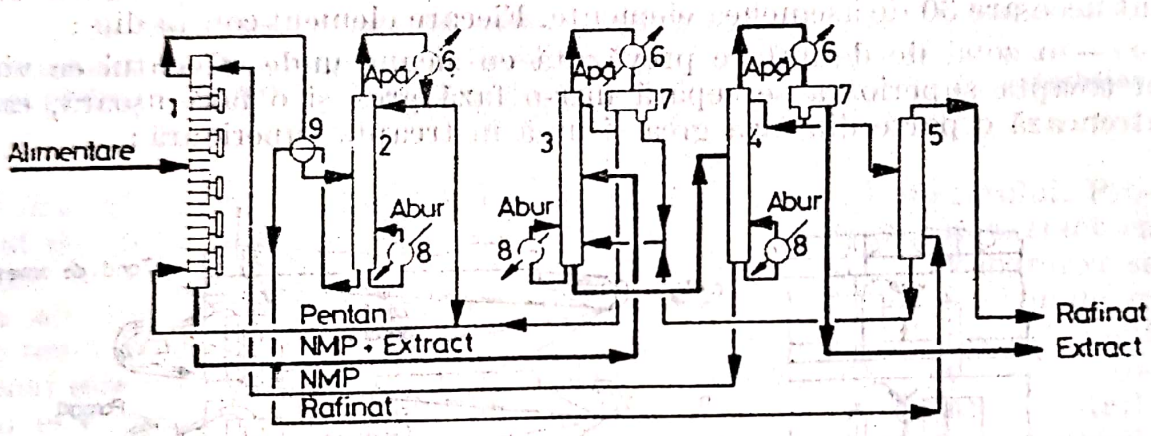


Fig. 2.10. Schema procedeului Arosolvan de extracţie a aromatelor:
1 — extractor; *2* — coloană de „pentan"; *3* — coloană de stripare extract; *4* — coloană de stripare NMP; *5* — coloană spălare rafinat; *6* — condensator; *7* — separator de faze; *8* — refierbător; *9* — schimbător de căldură.

ridicat, ce rămîn dizolvate în extract. În acest fel se realizează o separare completă a aromatelor de nearomate. Printr-o fracţionare simplă, în coloana de stripare a extractului, aceste nearomate pot fi uşor separate de aromate, distilînd pe vîrf împreună cu o parte din benzen. Ele sînt recirculate la extractor ca reflux mixt. Apa antrenată cu produsul de vîrf este separată şi împreună cu faza grea de la spălarea rafinatului este trimisă la baza coloanei de stripare a extractului. Extractul de la baza coloanei este separat apoi, într-o altă coloană, de solvent, care este trimis la vîrful extractorului.

Faza uşoară părăseşte extractorul pe vîrf şi ajunge în coloana de pentan unde are loc separarea din rafinat a fracţiilor uşoare, care împreună cu distilatul coloanei de stripare a extractului se trimite ca reflux mixt în extractor. Rafinatul din baza coloanei de pentan, ce constă din nearo-

mate și cantități mici de solvent și aromate antrenate cu faza ușoară, este spălat în vederea îndepărtării urmelor de solvent.

Lurgi a propus, cu rezultate bune, pentru extracția aromatelor o combinație de solvenți, NMP și etilenglicol cu circa 50% conținut de glicol [20]. Față de sistemul NMP/apă în această alternativă se economisește căldura necesară vaporizării azeotropului apă-aromate, ceea ce reprezintă aprox. 20% dn consumul de combustbil. Prin lipsa coloanei de propan se reduce cantitatea de solvent ce se manipulează cu circa 30%, ceea ce conduce la micșorarea dimensiunilor extractorului. În schimb crește cantitatea de reflux în coloana de stripare a extractului pentru a menține puritatea aromatelor [11].

Acest procedeu modificat poate fi utilizat pentru extracția aromatelor din fracții cu final pînă la 180°C. Alimentarea nu trebuie să conțină diolefine, iar conținutul de monoolefine să fie $< 1\%$. Se obțin randamente ridicate în aromate.

2.4.4. Procedeul I.F.P.

În acest procedeu se folosește ca solvent de extracție a BTX dimetilsulfoxid ($CH_3—SO—CH_3$) cu o cantitate de apă pînă la 9% [21], [22]. În condițiile de operare DMSO nu este coroziv față de oțel carbon, are o capacitate de dizolvare ridicată și o bună selectivitate față de aromate.

În figura 2.11 se prezintă schema simplificată a acestui procedeu.

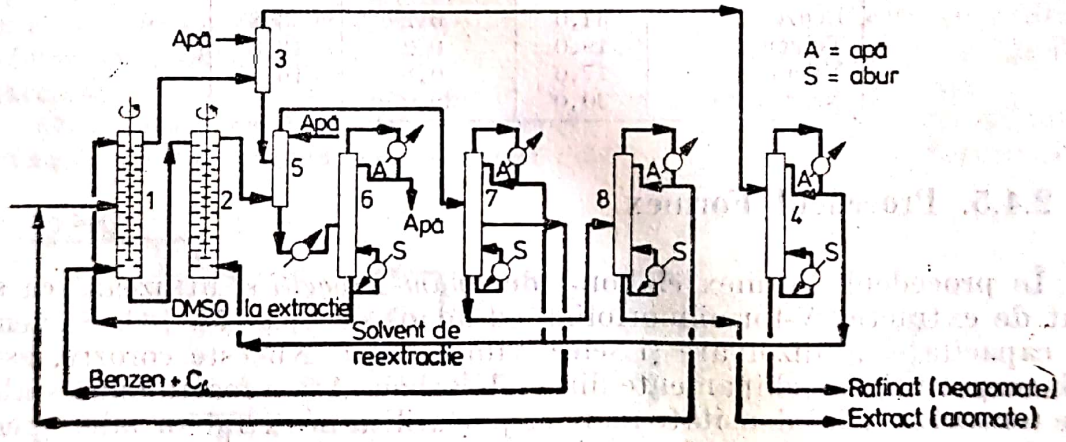


Fig. 2.11. Schema procedeului de extracție cu solvent I.F.P.;
1 — extractor; *2* — reextractor; *3* — coloană spălare rafinat; *4* — coloană debutanizare rafinat; *5* — coloană spălare extract; *6* — coloană recuperare DMSO; *7* — coloană debutanizare extract; *8* — coloană de purificare.

Procedeul diferă de celelalte procedee prin aceea că utilizează 2 extractoare, unul fiind de reextracție. În primul extractor alimentarea este contactată în contracurent cu DMSO la o temperatură de 40°C și un raport solvent/alimentare de 4/1 în greutate Solventul dizolvă odată cu aromatele o cantitate redusă de hidrocarburi nedorite. Aceste hidrocarburi sînt deplasate cu ajutorul unui reflux constituit din benzen și o hidrocarbură

Scanned with OKEN Scanner

ce poate fi uşor îndepărtată prin distilare (de obice butan) în proporţie de 15% faţă de alimentare. Se poate alege şi o fracţie mai grea decît hidrocarburile aromatice BTX, ca de exemplu o fracţie de petrol. Cantitatea de solvent şi conţinutul de apă, ca şi cantitatea de reflux depinde de compoziţia alimentării, de randamentele şi purităţie cerute. Solventul este regenerat în al 2-lea extractor unde aromatele sînt reextrase cu o hidrocarbură parafinică, de preferinţă aceeaşi care constituie refluxul, adică cu butan, la temperatura de circa 50°C şi presiune de 5—6 bar, astfel încît butanul să fie în stare lichidă. DMSO recuperat este trimis înapoi la vîrful primului extractor. Urmele de DMSO din extract sînt spălate cu apă, apoi separate de aceasta într-o coloană sub vacuum şi reintroduse în primul extractor. Extractul aromatic este separat de butan într-o coloană, acesta din urmă fiind trimis ca solvent la reextracţie. Apoi extractul este supus unei fracţionări suplimentare, produsul de vîrf constituit din parafine şi benzen fiind recirculat în alimentarea primului extractor. Rafinatul este şi el spălat cu apă de DMSO antrenat (circa 1%) şi apoi separat de butan care se recirculă la reextracţie. În ambele trepte de extracţie se operează la temperaturi normale din cauza stabilităţii termice scăzute a DMSO [17].

În tabelul 2.8 se prezintă rezultatele obţinute cu DMSO la extracţia unei benzine de piroliză hidrogenate.

Tabelul 2.8. **Performanţele procedeului I.F.P. de extracţie a aromatelor**

Fluxul	Alimentare	Rafinat	Extract
Benzen	34,0	0,2	33,8
Toluen	19,0	0,2	18,8
Xileni	17,0	0,8	16,2
Nearomate	30,0	30,0	—

2.4.5. Procedeul Formex

În procedeul Formex elaborat de *Snam-Progetti* se utilizează ca solvent de extracţie *N*-formilmorfolina cu adaos de apă [7], [9]. Solventul are capacitate de dizolvare şi selectivitate bună. Nu este coroziv, astfel încît se pot utiliza echipamente din oţel carbon. Are o foarte bună stabilitate termică. Avînd densitate mare se pot utiliza în extractor talere perforate fără a fi necesar un sistem de agitare mecanic.

Acest procedeu este adaptat pentru separarea aromatelor din fracţii mai grele (C_9—C_{10}), dar poate fi utilizat şi pentru extracţia BTX din benzinele de reformare catalitică sau piroliză sau numai a benzenului din fracţie C_6. O schemă simplificată a procedeului este arătată în figura 2.12.

Extractorul este operat la temperatura de 40°C şi presiune normală. Din extract se îndepărtează, prin distilare în coloana de stripare, părţile uşoare, care se recirculă la extracţie. Extractul de la baza coloanei de stripare este supus apoi fracţionării extractive pentru recuperarea solventului, care se recirculă la extracţie. Solventul dn rafinat este spălat cu apă şi retrimis la extracţie.

Scanned with OKEN Scanner

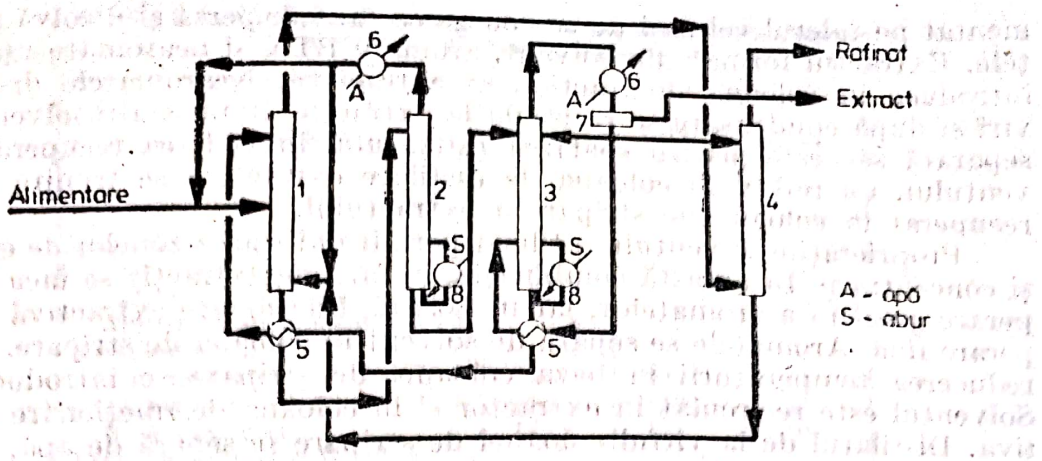


Fig. 2.12. Schema procedeului Formex pentru extracția BTX:
1 — extractor; *2* — coloană de stripare; *3* — coloană de fracționare extractivă; *4* — coloană spălare rafinat; *5* — schimbător de căldură; *6* — condensator; *7* — separator de faze; *8* — refierbător.

2.4.6. Procedeul Morphylane

H. Koppers a dezvoltat un procedeu de extracție folosind drept solvent N-formilmorfolină. Acest solvent este folosit și în tehnica fracționării extractive pentru separarea aromatelor individuale de nearomate. Pentru separarea aromatelor din fracția BTX este necesară o combinație a tehnicii de extracție cu cea de fracționare extractivă. În extracție se utilizează N-formilmorfolină cu un conținut de 5—9% apă, în timp ce în distilarea extractivă — lipsită de apă sau cu un conținut pînă la 3% apă.

O schemă a instalației folosind acest procedeu este arătată în figura 2.13. Extractorul este echipat cu circa 50 talere sită. Solventul ali-

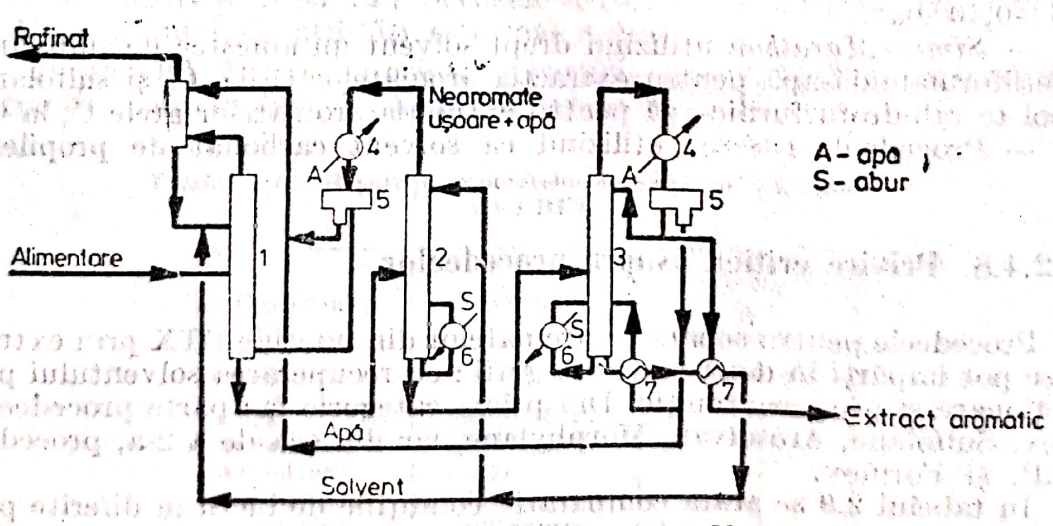


Fig. 2.13. Schema procedeului combinat Morphylane:
1 — extractor; *2* — coloană de fracționare extractivă; *3* — coloană de stripare; *4* — condensator; *5* — separator de faze; *6* — refierbător; *7* — schimbător de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

mentat pe talerul cel mai de sus curge ca fază dispersă şi dizolvă aromatele. Extractul format din solvent, aromate BTX şi nearomate uşoare se introduce în coloana de fracţionare extractivă. Nearomatele distilă pe vîrf şi după condensare se recirculă la extracţie drept contrasolvent. Apa separată serveşte pentru spălarea rafinatului în vederea recuperării solventului. Ca reflux în coloana de distilare extractivă se trimite solvent recuperat în coloana de stripare a extractului.

Proprietăţile solventului utilizat permit unificarea zonelor de epuizare şi concentrare. În această combinaţie, în faza de extracţie se face o recuperare grosieră a aromatelor, iar în faza de fracţionare extractivă o recuperare fină. Aromatele se separă de solvent în coloana de stripare. Pentru reducerea temperaturii în baza coloanei de stripare se introduce apă. Solventul este recirculat în extractor şi în coloana de fracţionare extractivă. Distilatul de la vîrful coloanei de stripare se separă de apă, care se utilizează pentru spălarea rafinatului, iar amestecul de aromate este trimis la separare în componenţi.

Folosind acest procedeu se pot separa aromatele dintr-o fracţie BTX conţinînd 43% nearomate. Consumul de solvent reprezintă 120 g/t aromate.

2.4.7. Alte procedee de extracţie

Pentru extracţia aromatelor din benzine s-au mai propus următoarele procedee :

— *Carmex-ONIA*, utilizînd ca solvent carbamat de metil ($NH_2—CO—NH_2$),

— *Mofex* propus de *Leuna*, care utilizează N-formilmorfolină cu 10% apă. Extracţia are loc la temperatura de 40°C într-un extractor cu discuri. Se utilizează raţii de solvent de 4 pînă la 6/1 în volume. Echipamentele de extracţie trebuie confecţionate din oţel inoxidabil, ceea ce reprezintă un neajuns al procedeului. Separarea extractului se face la 0,15—0,40 bar.

— *Simex-Marathon* utilizînd drept solvent un amestec de sulfolan—dimetilformamidă-apă pentru extracţia aromatelor C_6 la C_9 şi sulfolan—alcool tetrahidrofurfurilic-apă pentru extracţia aromatelor grele C_9 la C_{12}.

— Procedeul rusesc utilizînd ca solvent carbonat de propilenă.

2.4.8. Privire critică asupra procedeelor

Procedeele pentru separarea aromatelor din fracţiile BTX prin extracţie se pot împărţi în două mari categorii : cu recuperarea solventului prin fracţionare şi prin reextracţie. Din prima categorie fac parte procedeele : Udex, Sulfolane, Arosolvan, Morphylane, iar din cea de a 2-a, procedeul I.F.P. şi Formex.

În tabelul 2.9 se arată comparativ condiţiile de lucru în diferite procedee de extracţie a aromatelor BTX. Se observă că în procedeul Udex rapoartele solvent/alimentare, reflux extract/alimentare, abur de stripare/alimentare sînt mult mai mari decît în celelalte procedee, ceea ce

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.9. **Condiţiile de lucru în diferite procedee de extracţie a aromatelor din fracţia BTX**

Procedeul	*Udex*	*Sulfolane*	*Arosolvan*
Raport [gr]			
Solvent/alimentare	20	6,8	6,5
Reflux extract/alimentare	1,1	0,5	0,8
Abur stripare/alimentare	0,6	0,15	...
Temperatura [°C]			
Vîrf extractor	143	100	35
Alimentare	116	116	35
Bază extractor	143	191	95
Presiune extractor [kg/cm²]	7,7	1,05	1,5
Conţinutul de apă al solventului sărac [% gr]	7,5	1,3	...

conduce la dimensiuni mai mari ale echipamentelor şi conductelor şi consumuri mai mari de utilităţi. Presiunea de lucru ridicată la extracţie conduce, de asemenea, la un cost mai ridicat al extractorului.

În tabelul 2.10 se prezintă performanţele comparative ale diverselor procedee de extracţie.

Faţă de procedeul Udex, care este aplicat doar în instalaţiile vechi, celelalte procedee prezintă performanţe superioare privind gradul de recuperare a aromatelor din seria BTX şi purităţi mai ridicate. Performanţele celorlalte procedee sînt foarte apropiate, astfel încît alegerea procedeului se face luînd în considerare mai ales preţul solventului, disponibilitatea acestuia şi costurile de separare.

În tabelul 2.11 se prezintă date economice comparative ale procedeelor de extracţie pentru calcularea costurilor de separare. Investiţiile cele mai scăzute le prezintă procedeele Arosolvan şi Sulfolan. În procedeul I.F.P., consumul de utilităţi este mai redus.

În tabelul 2.12 se prezintă repartiţia procedeelor pe instalaţii de extracţie a aromatelor BTX la nivelul anului 1985.

Tabelul 2.12. **Repartiţia procedeelor de extracţie a aromatelor BTX**

Procedeul	Firma	Număr de instalaţii
Udex	Shell-U.O.P.	45
Sulfolane	Shell-U.O.P.	57
Arosolvan	Lurgi	12
DMSO	I.F.P.	2
Morphylane	Koppers	3
Formex	Snam Progetti	1

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.10. **Performanțele comparative ale diverselor procedee de extracție a aromatelor: a — compoziția alimentării; b — randamentul de recuperare a aromatelor; c — puritatea produselor**

Procedeul	*Udex*			*Sulfolane*			*Arosolvan*			*I.F.P.*			*Morphylane*		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*a*	*b*	*c*
Benzen	7,5	99+	99,9	6,5	99,8	99,99	34,0	99,8	99,99	34,0	99,5	99,99	10	99,8	99,85
Toluen	21,2	98	99,8	23,7	99,0	99,98	19,0	99,0	99,90	19,0	99,0	99,90	20	99,0	99,85
Xileni	20,0	94	99,8	33,5	98,0	99,90	17,0	96,0	99,80	17,0	95,0	99,80	26	96,0	99,50
C_9-aromate	0,9	75	—	0,1	60,0	—	0,2	70,0	—	0,2	—	—	1	—	—
Nearomate	50,4	—	—	36,2	—	—	29,8	—	—	29,8	—	—	43	—	—
Total:	100,0			100,0			100,0			100,0			100		

Tabelul 2.11. **Date economice comparative ale procedeelor de extracție a aromatelor. Capacitatea de producție: 200 000 t/an aromate produse**

Procedeul	*Udex*	*Sulfolane*	*Arosolvan*	*I.F.P.*
Investiții relative [%]	100	74,3	72,7	75,7
Șarja inițială de solvent [%]	100	65	60	80
Consumuri pe tona de aromate produse:				
Materii prime [t]	2,00	1,65	1,45	1,45
Rafinat produs [t]	1,00	0,65	0,45	0,45
Utilități:				
— Abur [t]	1,5	0,8	0,9	1,0
— Energie electrică [kWh]	30	11	18	8
— Apă de răcire [m^3]	30	35	3	17
Solvent (% față de șarja inițială)	62,5	115,3	16	24

NOTA: Investițiile nu cuprind fracționarea BTX.

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că cele mai multe instalații funcționează după procedeul Sulfolan. Pentru transformarea unei instalații Udex pentru a folosi sulfolan drept solvent sînt necesare investiții de 10—15% față de investițiile inițiale [23].

2.4.9. Calculul bilanțului material

Se consideră o instalație de extracție a aromatelor din fracția BTX de la piroliză după procedeul Arosolvan folosind NMP ca solvent.

Ipoteze de calcul

a) Se consideră în extractor un raport solvent alimentare cuprins între 6/1 și 6,5/1.

b) Refluxul mixt se admite că conține circa 65% gr. hidrocarburi parafinice ușoare, respectiv pentan, restul fiind benzen. Raportul reflux mixt/alimentare reprezintă 0,8/1—0,9/1.

c) Randamentele de recuperare a aromatelor sînt: 100% pentru benzen, 98% pentru toluen, 90% pentru xileni și 55% pentru aromate C_9.

d) Se admite că se antrenează cu rafinatul 0,20—0,25% gr. solvent și 35—40% gr. pentan.

e) În baza coloanei de fracționare extractivă se introduce apă în cantitate de 2,5—3,0% față de alimentare. Se consideră că distilă pe vîrf întreaga cantitate de pentan, iar distilatul conține și 12% apă.

f) Rația de reflux în coloana de fracționare extractivă este de 0,5/1.

g) În coloana de pentan distilă pe vîrf întreaga cantitate de pentan conținută în rafinat. Rația de reflux este de circa 6,5/1.

h) La striparea solventului de extract odată cu extractul distilă și întreaga cantitate de apă. Rația de reflux (apă) este de ~1,5/1.

i) La spălarea rafinatului se utilizează cantitatea de apă ce distilă la striparea extractului.

Procedura de calcul. Calculul bilanțului material la extracția aromatelor BTX se urmărește pe schema din figura 2.14 procedînd după cum urmează:

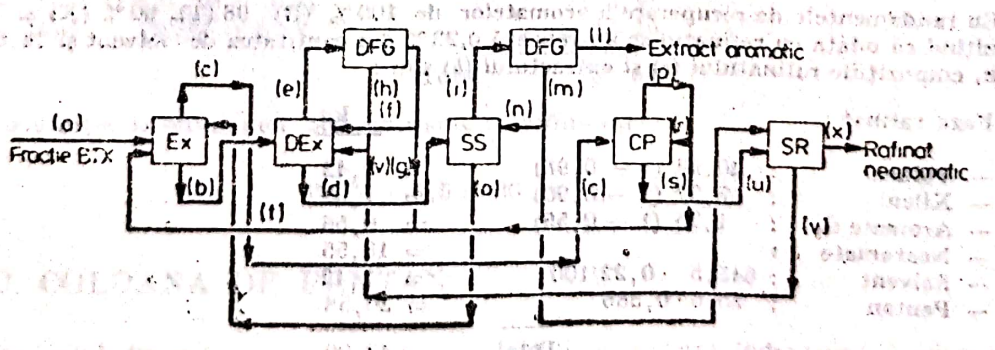


Fig. 2.14. Schema pentru calculul bilanțului material;
E_x — extracție cu solvent; DEx — distilare extractivă; SS — stripare solvent; CP — coloana de pentan; SR — spălare rafinat; DFG — decantare fază grea; $a \ldots x$ — fluxuri tehnologice.

1) Se determină cantitatea de solvent pe baza raportului solvent/alimentare admis la pct. a).

2) Cantitatea și compoziția refluxului se calculează avînd în vedere raportul reflux mixt/alimentare și conținutul de pentan din reflux conform ipotezei b).

3) Compoziția rafinatului și extractului se calculează pe baza randamentelor de recuperare a aromatelor admise la pct. c) și cantitățile de solvent și pentan antrenate de rafinat conform ipotezei d).

4) Se determină cantitatea de apă ce se introduce în baza coloanei de fracționare extractivă, precum și compoziția distilatului și produsului din baza coloanei pe baza ipotezei de la pct. e). Cantitatea de reflux se calculează conform ipotezei f).

5) În coloana de pentan se determină compoziția distilatului și produsului din bază conform ipotezei g). Se calculează cantitatea de reflux ținînd seama de rația de reflux admisă.

6) La striparea solventului de extract se determină cantitatea de distilat (fază ușoară) și apă (fază grea). Cantitatea de reflux se calculează în baza ipotezei h).

7) În coloana de spălare a rafinatului se determină cantitatea de apă rezultată, precum și compoziția rafinatului conform ipotezei i).

Exemplu de calcul. Se consideră 100 kg fracție BTX (*a*) de la piroliza benzinei avînd compoziția (gr.): benzen 43,97%, toluen 29,96%, xileni 15,27%, aromate C_9 1,25% și ne aromate 18,55%.

A. EXTRACTE

Admițînd un raport solvent/alimentare de ~ 6,45/1, cantitatea de NMP necesară este:

$$6{,}45 \cdot 100 = 645{,}5 \text{ kg}$$

La un raport reflux mixt/alimentare de 0,823/1 și considerînd că refluxul conține 64,8% pentan, cantitatea și compoziția refluxului (*t*) este:

— pentan : $82{,}3 \cdot 0{,}648 = 53{,}3$
— benzen : $82{,}3 - 53{,}3 = 29{,}0$
Total : 82,3 kg

Cu randamentele de recuperare a aromatelor de 100% (B) 98 (T), 90% (X) și 55 (C_9) și admițînd că odată cu rafinatul se antrenează 0,22% din cantitatea de solvent și 38,6% din pentan, cmpozițiile rafinatului (*c*) și extractului (*b*) sînt:

Faza rafinat :		kg
— Toluen	: 20,96 (1 — 0,98)	= 0,42
— Xileni	: 15,27 (1 — 0,90)	= 1,53
— Aromate C_9	: 1,25 (1 — 0,55)	= 0,56
— Nearomate	:	= 18,55
— Solvent	: 645,5 · 0,22/100	= 1,42
— Pentan	: 53,3 · 0,386	= 20,58
	Total	43,06
Faza extract	:	
— Benzen	: 43,97 + 29,00	= 72,97
— Toluen	: 20,96 — 0,42	= 20,54

Scanned with OKEN Scanner

— Xileni	: 15,27 —	1,53	= 13,74
— Aromate C_9	: 1,25 —	0,56	= 0,69
— Solvent	: 645,5 —	1,42	=644,08
— Pentan	: 53,30 —	20,58	= 32,72
		Total	784,75

B. FRACȚIONARE EXTRACTIVĂ

Extractul avînd compoziția de mai sus alimentează coloana de fracționare extractivă la baza căreia se injectează apă. Considerînd că distilă pe vîrf întreaga cantitate de pentan, compoziția distilatului (e) este compusă din următoarele:

Distilat (fază ușoară)	kg
— Pentan	= 32,72
— Benzen	= 29,00
Total	61,72

Admițînd că în baza coloanei se injectează apă în cantitate de 2,74% față de alimentarea coloanei, cantitatea de apă introdusă (v) este:

$$784,26 \cdot 0,0274 = 21,52 \text{ kg}$$

Această cantitate de apă provenind de la spălarea rafinatului conține cantitatea de NMP recuperată, respectiv 1,42 kg.

Distilatul înglobează în compoziția sa pe lîngă pentan și benzen și 12% apă. Cantitatea de apă ce pleacă pe vîrful coloanei:

$$61,72 \cdot 12/88 = 8,42 \text{ kg}$$

După condensare, apa se separă de stratul organic ca fază grea și se introduce în baza coloanei

Produsul din baza coloanei conține	kg
— Benzen 72,97 — 29,00	= 43,97
— Toluen	= 20,54
— Xileni	= 13,74
— Aromate C_9	= 0,69
— Solvent 644,08 + 1,42	=645,50
— Apă 21,52 — 8,42	= 13,10
Total	737,54

La o rație de reflux de 0,5/1 cantitatea de reflux este:

$$61,72 \times 0,5 = 30,86 \text{ kg}$$

C. COLOANA DE PENTAN

Rafinatul din extractor este supus fracționării în vederea îndepărtării pentanului. Se admite că distilă pe vîrf întreaga cantitate de pentan conținută în alimentare (diferența de puncte de fierbere este mare) respectiv 20,58 kg, care se adaugă la refluxul mixt:

$$61,62 + 20,58 = 82,30 \text{ kg}$$

Produsul din baza coloanei conține :

	kg
— Toluen	= 0,42
— Xileni	= 1,53
— Aromate C_9	= 0,56
— Nearomate	= 18,55
— Solvent	= 1,42
Total	22,48

La o rație de reflux de 6,5/1 cantitatea de reflux în coloană este :

$$20,58 \times 6,5 = 133,77 \text{ kg}$$

D. STRIPAREA SOLVENTULUI DE EXTRACT

Produsul din baza coloanei de distilare extractivă este stripat în vederea recuperării solventului. Pe vîrful coloanei distilă aromatele avînd compoziția :

	kg
— Benzen	= 43,97
— Toluen	= 20,54
— Xileni	= 13,74
— Aromate C	= 0,69
Total	78,94

Odată cu distilatul pleacă și întreaga cantitate de apă, respectiv 13,10 kg.

Produsul din baza coloanei (o) reprezintă solventul 654,5 kg, care se recirculă la extracție.

Refluxul în coloană este faza grea, respectiv apa. La un raport de 1,43/1 cantitatea de reflux este :

$$13,10 \times 1,43 = 18,72 \text{ kg}$$

E. SPĂLAREA RAFINATULUI

Produsul din baza coloanei de pentan este spălat cu apă în vederea îndepărtării solventului. Apa împreună cu solventul recuperat (v) în cantitate de

$$13,10 + 1,42 = 14,52 \text{ kg}$$

se trimite în coloana de fracționare extractivă.

Cantitatea de apă ce intră în coloană reprezintă ;

$$13,10 + 8,42 = 21,52 \text{ kg}$$

Compoziția rafinatului (x) este :

— Toluen	= 0,42
— Xileni	= 1,53
— Aromate C_9	= 0,56
— Nearomate	= 18,55
Total	21,06 kg

BIBLIOGRAFIE

1. Strătula, C. — *„Fracționare, principii și metode de calcul"*. Ed. Tehnică, București, 1986.
2. Floarea, O. — *„Procese și utilaje de transfer la masă"*. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
3. Helms, G., John, P. — In : Informations Chimie, 161, dec., 1976, p. 105—109.

4. Müller, E., de Bonille, C. — In : Revue de A F T P, 224, 1974, p. 47—56.
5. Kübek, D. J., Somekh, G. S. — In : Oil and Gas Journ., 72 (1), 7 ian. 1974, p. 93—96.
6. Fisher, J., Niclabs, H. J. — In : Revue de AFTP, 224, 1974, p. 57—65.
7. Cinelli, E., ş.a. — In : Hydr. Proc., vol. 51, apr. 1972, p. 141—144.
8. Danulat, H. F., Mark Wort, H. — In : Eur. Chem. News. Large Plant Survey, 13 oct. 1972, p. 32—36.
9. Stein, M. — In : Hydr. Proc., vol. 52, apr. 1973, p. 139—141.
10. Jones, W. T., Payne, V. — In : Hydr. Proc. vol. 52, apr. 1973, p. 91—92.
11. Müller, E. — In : Chemistry and Industry, 2 iun. 1973, p. 518—522.
12. Durandet, J., ş.a. — In : Oil and Gas Journ., 73 (33), 18 aug. 1975, p. 112—114.
13. Lackner, K. — „Primul Congres de Petrol al Braziliei", 5—10 nov. 1978, referat 3—01.
14. * * * — In : Hydr. Proc., vol. 51, sept. 1972, p. 204.
15. Ritzer, H., Cremer, G. — In : Erdoel und Kohle, 25 (1), 1972, p. 8—12.
16. Hoover, T. S. — In : Hydr. Proc., vol. 48, dec. 1969, p. 131—132.
17. Muller, E. — In : Chem. Zeitung, 95, 1971, p. 996—1000.
18. Eisenlohr, K. H. — In : Erdoel und Kohle, 20, 1967, p. 82—89.
19. Danulat, H. F., John, K. P. — In : Eur. Chem. News, 16, 1969, p. 50—58.
20. Mutler, E., Hohfeld, G. — In : Erdoel und Kohle, 24, 1971, p. 573—578.
21. * * * — In : Hydr. Proc., vol. 47, sept. 1968, p. 177.
22. * * * — In : Hydr. Proc., vol. 51, sept. 1972, p. 185.
23. Ullman — *"Encyklopaedie der technischen Chemie"*, Verlag Chemie, Weinheim, vol. 10, p. 684.

3. SEPARAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN FRACȚIA C_8

Prin fracționarea amestecului de hidrocarburi aromatice, după îndepărtarea nearomatelor din fracția BTX de la reformare catalitică sau piroliză, rezultă un amestec de hidrocarburi cu 8 atomi de carbon cunoscut sub denumirea de xileni. Acest amestec conține izomerii dimetilbenzenului : *orto*-, *meta*- și *para*-xilen, etilbenzen, precum și cantități mici de aromate C_{9+}. Dacă xilenii se utilizează ca solvenți, nu este necesară o prelucrare suplimentară, eventual o îndepărtare a hidrocarburilor C_{9+}. Pentru a fi utilizate în scopuri chimice, cazul cel mai frecvent de altfel, amestecul de xileni trebuie separat în izomerii individuali. *o*-Xilenul și *p*-xilenul își găsesc utilizare în fabricarea anhidridei ftalice și respectiv a dimetiltereftalatului. *m*-Xilenul nu are utilizări în sinteze chimice, de aceea el este de regulă izomerizat în orto- și para-xilen. Etilbenzenul separat servește pentru obținerea stirenului, prin dehidrogenare.

Separarea și purificarea constituienților fracției de xileni este legată de o serie de dificultăți tehnologice. Proprietățile fizice ale acestor constituienți sînt indicate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. **Proprietățile fizice ale constituenților fracției de xileni**

Izomer	Temperatura de fierbere [°C]	Temperatura de congelare [°C]	Densitate la 15°C [kg/m³]
Etilbenzen	136,2	−95	871,4
p-Xilen	138,3	+13,3	865,3
m-Xilen	139,1	−47,9	868,4
o-Xilen	144,4	−25,2	884,4

Din acest tabel rezultă că nu este posibil a separa prin fracționare *meta*- și *para*-xilenul, întrucît temperaturile lor de fierbere nu diferă decît cu 0,8°C. Tehnica fracționării, de fapt a superfracționării, se poate aplica însă pentru separarea etilbenzenului și a *orto*-xilenului din amestecul de xileni. Pe de altă parte, punctul de congelare al *para*-xilenului, mult mai ridicat decît al celorlalți izomeri, permite separarea lui din amestecul de xileni prin cristalizare, înainte sau după separarea etilbenzenului și *orto*-xilenului.

Scanned with OKEN Scanner

3.1. SEPARAREA ETILBENZENULUI

Etilbenzenul a fost separat industrial din fracţia de xileni prin superfracţionare pentru prima oară în 1957 de *Cosden*. Această tehnică a fost îmbunătăţită de-a lungul anilor, elaborîndu-se procedee noi.

Cantităţile de etilbenzen în fracţia BTX de la reformare sau piroliză sînt relativ mici, astfel încît pentru satisfacerea cererii mereu crescînde de etilbenzen necesar producerii stirenului această sursă nu este suficientă. Ca urmare, etilbenzenul se produce pe scară largă prin sinteză, respectiv din benzen şi etilenă prin alchilare *Friedel-Crafts* cu catalizator de clorură de aluminiu.

Avînd în vedere diferenţa mică între temperatura de fierbere a etilbenzenului faţă de *para*-xilen şi *meta*-xilen de 2,1°C şi respectiv 2,9°C, separarea prin fracţionare a etilbenzenului reclamă un număr mare de talere şi raţii mari de reflux. Pentru a putea fi utilizat în procesul de obţinere a stirenului monomer (stiren care să fie apt pentru polimerizare), etilbenzenul trebuie să aibă o puritate superioară a 99,8% gr. De asemenea, pentru o separare economică, gradul de recuperare al acestuia trebuie să fie mai mare de 95% gr.

Diferitele procedee de superfracţionare pentru separarea etilbenzenului din amestecul de xileni diferă între ele doar din punct de vedere al modului de realizare. În tabelul 3.2 se prezintă comparativ modul în care diferitele procedee au realizat această fracţionare.

Tabelul 3.2. **Comparaţia procedeelor de separare a etilbenzenului prin fracţionare**

Procedeul	Cosden	Fluor	Union Carbide
Capacitate [t/an]	22 700	45 400	72 000
Număr de coloane	3	2	2
Diametrul coloanelor [m]	4,6	6,1	6,2
Înălţimea coloanelor [m]	62	87	60
Număr total de talere reale	...	340	410

Numărul de talere teoretice pentru a realiza această separare este de circa 330 pentru un randament de recuperare a etilbenzenului de 95%. Admiţînd o eficacitate a talerului de 85%, numărul de talere reale este de 390 la o raţie de reflux de 80—90/1. *Union Carbide* revendică posibilitatea obţinerii etilbenzenului de puritate 99,8% gr. cu un randament de recuperare de 95,4% pornind de la o fracţie ce conţine 36,4% etilbenzen şi folosind o raţie de reflux de 55/1 şi un număr de 410 talere perforate. Condiţiile de operare sînt: temperatura la vîrful celei de a doua coloane şi în baza primei coloane 163°C şi respectiv 204°C, iar presiunea de 4 şi

Scanned with OKEN Scanner

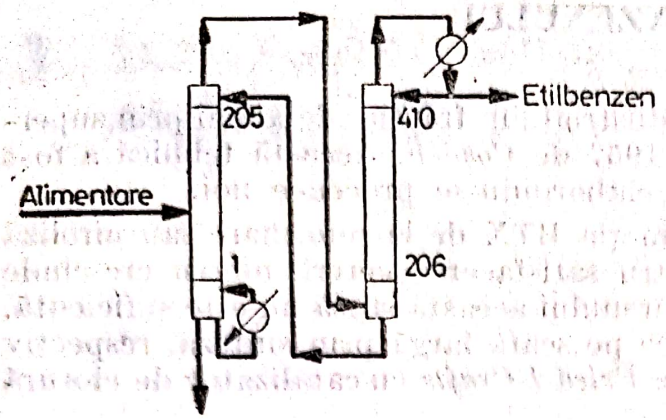


Fig. 3.1. Schema de separare a etilbenzenului prin superfracționare.

respectiv 2 bar conform figurii 3.1. Bilanțul material al acestei separări este arătat în tabelul 3.3.

Calculul unei asemenea fracționări nu se poate face decît pe baza unui program folosind un calculator. Separarea prin superfracționare a etil benzenului din fracția de xileni este o operație costisitoare avînd în vedere numărul mare de echilibre necesar și rațiile mari de reflux folosite. Investițiile pentru o capacitate de 50 000 t/an etilbenzen la o compoziție a alimentării de 15,4 % gr. etilbenzen reprezintă peste 10 mil. dolari la nivelul prețurilor din 1982. Consumurile de utilități pe tona de etilbenzen sînt: energie electrică 150 kWh, combustibil $8 \cdot 10^6$ kcal, apă de răcire 15 m^3.

Tabelul 3.3. **Bilanț material la separarea etilbenzenului din fracția de xileni prin superfracționare**

Fluxul	Alimentare	Distilat	Produs de bază
Debit [kg/h]	27 000	9 018,7	17 981,3
Compoziție [% gr]			
Etilbenzen	36,4	99,803	4,600
p-Xilen	14,0	0,185	29,929
m-Xilen	32,2	0,012	48,344
o-Xilen	17,4	—	26,127
Total	100,0	100,000	100,000

U.O.P. a elaborat un procedeu de separare a etilbenzenului dintr-o fracție de xileni prin adsorbție pe site moleculare, folosind o variantă a tehnicii *Sorbex*. Este vorba de un pseudo contracurent între adsorbant și lichidul de alimentare, care permite reținerea preferențială a etilbenzenului, care este apoi desorbit cu ajutorul unui eluant. Prin acest procedeu se susține că se poate obține etilbenzen de puritate 99,7 % cu un randament de recuperare de 99 %. Nu se cunoaște dacă acest procedeu a fost aplicat industrial.

Pentru separarea etilbenzenului de xileni s-a propus o distilare extractivă folosind triclorură de stibiu drept solvent [1]. În prezența unor hidrocarburi aromatice clorurate drept agenți de distilare extractivă cu un amestec etilbenzen, *p*-xilen, solvent de 1/1/2 la 110°C s-au obținut următoarele volatilități relative [2]:

Solvent : *p*-diclorbenzen = 1,116
: *2, 4, 5*-triclorfenol = 1,147
: *2, 3, 4, 5, 6*-pentaclor-*1*-butoxibenzen = 1,260

Scanned with OKEN Scanner

Realizarea unor instalaţii de obţinere a etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu etilenă de mare capacitate (300 000 t/an) constituie un concurent serios al procedeului de separare a etilbenzenului conţinut în fracţiile de xileni de la reformare sau piroliză. De multe ori se preferă să se evite separarea costisitoare prin fracţionare, mai ales de cînd au apărut procedee de izomerizare a etilbenzenului la xileni, dînd astfel posibilitatea măririi producţiei de xileni. Există însă o capacitate minimă la care separarea prin fracţionare este economică, ea situîndu-se astăzi la peste 30 000 t/an etilbenzen.

3.2. SEPARAREA o-XILENULUI

o-Xilenul este constituentul fracţiei de xileni cu temperatură de fierbere cea mai ridicată. Diferenţa dintre temperatura de fierbere a *orto*- şi *meta*-xilenului de 5,3°C face ca separarea prin fracţionare să devină atractivă. Ea se realizează în 2 etape. În prima etapă (de fracţionare) se separă pe vîrful coloanei *m*-xilen, *p*-xilen şi produse mai uşoare. În a 2-a etapă (de purificare) se îndepărtează din *o*-xilenul obţinut impurităţile mai grele (aromate C_{9+}). În această etapă o-xilenul se obţine ca produs de vîrf al coloanei. Numărul de talere şi raţiile de reflux depind în mare măsură de randamentul de recuperare dorit şi de puritatea produsului. Randamentul de recuperare este în general de 95—98%, iar puritatea produsului de minimum 95%, cerută de procesul de oxidare la anhidridă ftalică. Prima etapă este mult mai dificilă, ea necesitînd un număr de 80 pînă la 150 talere reale, la raţii de reflux cuprinse între 15/1 şi 7/1. Etapa a 2-a necesită un număr de 40 pînă la 60 talere reale, la raţii de reflux de 2/1 la 1/1, pentru conţinuturi de aromate grele (C_{9+}) în alimentare de 1—3%. Se obţin purităţi ale produsului, raportate la aceste impurităţi, de 99,2—99,9%.

În tabelul 3.4 se prezintă date economice privind separarea *o*-xilenului din fracţia de xileni prin fracţionare.

Tabelul 3.4. **Date economice privind separarea prin fracţionare a *o*-xilenului din fracţia de xileni**

Etape	Prima etapă (fracţionare)	Etapa a doua (purificare)
Capacitate [t/an]		
Alimentare	422 500	22 500
Distilat	400 000	20 000
Produs din bază	22 500	2 500
Consumuri pe tona de distilat		
Energie electrică [kWh]	6	10
Combustibil [10^6 kcal]	0,3	0,5
Apă de răcire [m^3]	3	5

Scanned with OKEN Scanner

Investiţiile necesare acestei separări sînt de circa 3 mil. dolari la nivelul preţurilor 1982, prima etapă reprezentînd peste 73% din totalul investiţiilor.

3.3. SEPARAREA p-XILENULUI

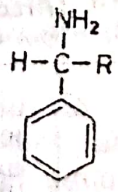
Multă vreme separarea prin cristalizare a fost singura tehnică de obţinere a *p*-xilenului la gradul de puritate cerut de procesele în care *p*-xilenul este utilizat. În prezent, această tehnică tinde să fie înlocuită de adsorbţia pe site moleculare, care permite obţinerea unor randamente de recuperare mai ridicate.

Pentru separarea *p*-xilenului din amestecul de hidrocarburi C_8 s-au cercetat şi alte tehnici. Astfel, complecşi de săruri metalice ai piridinelor substituite formează cu diferiţi izomeri ai hidrocarburilor C_8 clatraţi, din care se poate separa apoi izomerul respectiv [3]. Pentru *p*-xilen specific este tetra-(4-metilpiridină) nichel ditiocianat. Rezultatele separării într-o singură treaptă cu acest complex sînt arătate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. **Separarea *p*-xilenului cu complex No (4-metilpiridină)$_4$(SCN)$_2$**

Compoziţia C_8 aromate [% vol]	Alimentare	Clatrat	Xilenii rămaşi
p-Xilen	19,3	64,0	2,3
m-Xilen	50,6	13,7	64,7
o-Xilen	19,1	5,1	24,4
Etilbenzen	11,0	17,2	8,6
Total :	100,0	100,0	100,0

Complecşi *Werner* ai benzilaminelor substitu te cu tiocianat de nichel formează de asemenea clatraţi cu aromatele C_8 [4]. Diferitele amine de forma :



în care R — radical alchil sînt selective pentru anumiţi izomeri conform tabelului 3.6.

Se observă că pentru separarea *p*-xilenului este selectiv complexul cu benzilamină substituită cu o grupă metil. Cercetătorii respectivi con-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.6. **Separarea xilenilor cu complecşi Werner**

Compoziţie [% gr]	R-metil		R-butil		R-hexil	
	Alimentare	Compus	Alimentare	Compus	Alimentare	Compus
p-Xilen	31,8	61,9	34,6	2,6	34,4	8,2
m-Xilen	31,1	25,8	31,2	13,6	31,7	79,4
o-Xilen	31,1	12,3	34,2	83,8	33,9	12,4
Total:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Izomer în complex [% gr]	17,8		10,8		8,9	

sideră că prin această tehnică se pot separa izomerii C_8 mai eficient decît prin distilare. Totuşi ea n-a căpătat o importanţă industrială.

O altă metodă propusă pentru separarea xilenilor este utilizarea de membrane special confecţionate din polietilenă film, care să permită o selectivitate pentru un anumit izomer [5]. Autorii apreciază că circa 4500 kg/zi de amestec *orto-* şi *para*-xilen poate fi separat în constituienţii respectivi cu o puritate de 98% folosind o cascadă de 6 trepte, cu 18 m² suprafaţă de film în fiecare treaptă.

3.3.1. Separarea prin cristalizare

Fracţia de xileni, din care urmează a se separa prin cristalizare *p*-xilenul, conţine în afară de *m*-xilen, *o*-xilen şi etilbenzen la nivelul unor impurităţi, dacă fracţia C_8 a fost tratată în prealabil în vederea separării acestor constituienţi sau în cantităţi apreciabile dacă această separare nu a fost deloc efectuată sau a fost efectuată parţial. În mod normal concentraţia *p*-xilenului în amestecul ce intră la cristalizare reprezintă 20%, dar poate fi şi mai redusă. Temperatura de cristalizare depinde de compoziţia alimentării, întrucît între *p*-xilen şi oricare dintre constituienţii prezenţi există un punct eutectic în diagrama echilibrului lichid-solid.

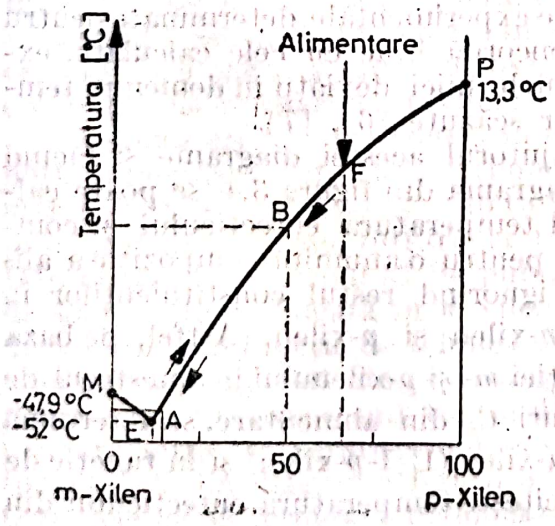


Fig. 3.2. Echilibrul lichid-solid *m*-xilen — *p*-xilen.

Admiţînd cazul că ceilalţi constituienţi din amestecul C_8 au fost separaţi prin fracţionare, din diagrama de echilibru a amestecului binar *meta-* şi *para*-xilen arătată în figura 3.2, rezultă că eutecticul (punctul E) conţine 13% *p*-xilen şi se solidifică la —52°C. El separă 2 curbe ale lichidului şi anume: ME în echilibru cu *m*-xilen solid şi PE în echilibru cu

p-xilen solid. Considerînd că amestecul inițial conține mai mult de 13% *p*-xilen, prin răcire se obțin cristale de *p*-xilen și soluții mume avînd compoziția eutecticului. Se observă că existența eutecticului conduce la un randament de recuperare limitat a *p*-xilenului, cuprins între 63 și 68%. Prezența și a altor hidrocarburi aromatice C_8 afectează în mod sensibil diagrama lichid-solid a amestecului, modificîndu-se în special alura curbei ME. În cazul cînd cantitatea de *o*-xilen și etilbenzen în amestecul de alimentare crește, temperatura de formare a eutecticului *meta/para*-xilen se micșorează și în același timp scade și conținutul de *p*-xilen a eutecticului, ceea ce este în favoarea randamentului de recuperare.

În figura 3.3 sînt reprezentate curbele de solubilitate ale diferiților izomeri în soluția de amestec de xileni bazate pe ecuația solubilității de forma :

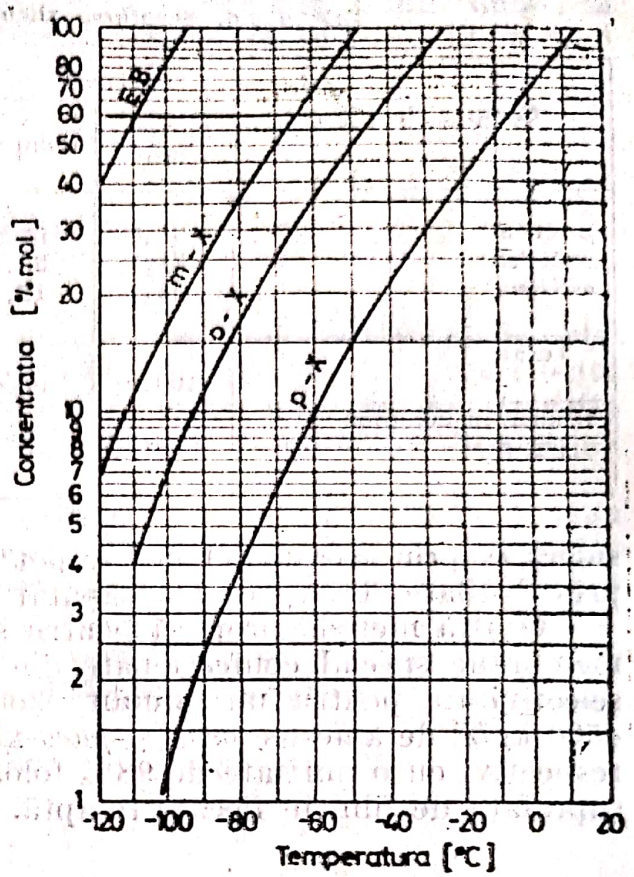


Fig. 3.3. Curbele de solubilitate ale diferiților izomeri în soluța de amestec de xileni.

$$-\ln N_1 = A(T' - T)[1 + B(T' - T) \ldots] \qquad (3.1)$$

în care : N_1 — este fracția molară a constituientului pur ;
T' — temperatura de cristalizare a constituientului pur ;
T — temperatura de cristalizare a amestecului ;
A, B — constante crioscopice.

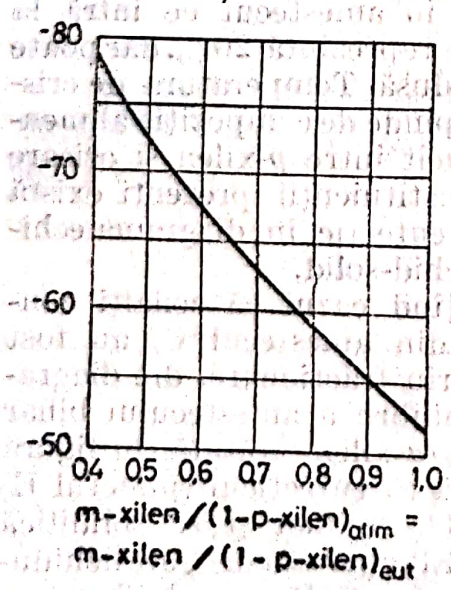


Fig. 3.4. Temperatura eutecticului funcție de compoziția alimentării.

Datele experimentale determinate pentru *p*-xilen concordă bine cu cele calculate, exceptînd unele mici deviații în domeniul temperaturilor scăzute [6], [7].

Cu ajutorul acestei diagrame și făcînd apel la diagrama din figura 3.4 se poate calcula rapid temperatura eutecticului și compoziția sa pentru o anumită compoziție a alimentării, ignorînd restul constituienților în afară de *m*-xilen și *p*-xilen. Astfel, pe baza concentrației *m*- și *p*-xilenului în amestecul de hidrocarburi C_8 din alimentare, se determină raportul *m*-xilen/(1/(1-*p*-xilen) și în funcție de acesta se citește temperatura eutecticului din figura 3.4 și compoziția sa, respectiv randamentul de recuperare din figura 3.3.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de calcul. Considerînd că amestecul de alimentare conține (mol) : 19% *p*-xilen, 48% *m*-xilen, 22% *o*-xilen și 11% etilbenzen, să se determine randamentul de recuperare a *p*-xilenului.

Raportul $(m\text{-xilen}/(1\text{-}p\text{-xilen}))_{\text{alimentare}} = 0,19/(1,0 - 0,19) = 5,59.$

Din diagrama fig. 3.4, la acest raport de 0,59 corespunde temperatura eutecticului de —68°C. Mergînd în diagrama din figura 3.3, la această temperatură compoziția soluției mume este (moli) : 7% *p*-xilen, 25% *o*-xilen, 55% *m*-xilen și prin diferență pînă la 100%, 13% etilbenzen.

Cantitatea de *p*-xilen în soluția mumă

$$(48 + 22 + 11) \cdot \frac{7}{100 - 7} = 6,1 \text{ mol}$$

Randamentul de recuperare a *p*-xilenului,

$$\frac{19 - 6,1}{19.\ 100} = 67,9\%$$

Dacă amestecul conținea numai 19 moli *p*-xilen și 48 moli *m*-xilen raportul (*m*-xilen/1,0-*p*-xilen) = 1, temperatura eutecticului ar fi fost — 52°C, iar conținutul în *p*-xilen al acestuia 13%. Randamentul de recuperare a *p*-xilenului în acest caz era :

$$\frac{19 - 48 \cdot 13/(100 - 13)}{19} \times 100 = 62,2\%$$

S-au făcut studii privind efectul unor aditivi asupra compoziției eutecticului de *meta*- și *para*-xilen [8], care au arătat că adăugarea unor așa zișI „inhibitori de eutectic" permite creșterea randamentului de recuperare a *p*-xilenului. De exemplu, introducînd 0,4% gr metilal/$CH_2(OCH_3)_2$/ se poate crește randamentul de recuperare al *p*-xilenului pînă la 70%. Adiția a 0,5 volume de tetraclorură de carbon la un volum de xileni conduce la creșterea randamentului de recuperare a *p*-xilenului pînă la 85% față de cantitatea conținută în alimentare [9]. Adăugarea de tetraclorură de carbon se poate face în filtratul de la cristalizarea inițială, mărind astfel randamentul total în *p*-xilen. Cloralul ($C\,Cl_3\,CHO$) poate fi utilizat, de asemenea, în acest scop. În general inhibitori de eutectic sînt compuși organici ce conțin cel puțin un atom de oxigen, sulf, azot, fosfor sau halogen și sînt cel puțin ușor solubili în xileni.

Tehnica cristalizării constă în răcirea alimentării (F) la o temperatură puțin superioară eutecticului (punctul *A* din diagrama figurii 3.2). Formarea cristalelor începe la —40°C. Cristalele de *p*-xilen obținute se separă prin centrifugare sau filtrare la temperaturi de —60°C pînă la —70°C. Deși cristalele ar trebui să fie pure, în realitate ele înglobează o cantitate de soluție mumă bogată în *m*-xilen, astfel încît puritatea *p*-xilenului este de 65—85% în funcție de tehnica de separare utilizată. În scopul obținerii unei purități mai ridicate este necesară o treaptă suplimentară de separare lichid-solid. Cristalele sînt topite din nou și răcite la o temperatură intermediară între temperatura eutecticului inițial și temperatura alimentării (punctul *B* din diagrama figurii 3.2), respectiv la —20°C pînă la —30°C. Cristalele ce se formează înglobează de data aceasta o soluție bogată în *p*-xilen, astfel încît puritatea *p*-xilenului atinge 99%. Pentru a corespunde specificației de minimum 99,5% este necesară de multe ori o tratare supli-

Scanned with OKEN Scanner

mentară a *p*-xilenului obținut, de exemplu prin fracționare. Soluția mumă rezultată în a 2-a etapă de cristalizare este recirculată la prima cristalizare.

Separările lichid-solid depind în mare măsură de dimensiunile cristalelor. Cristalele mici ajung în filtrat și prin urmare reprezintă pierderi de produs. Din această cauză de mare importanță sînt variabilele de proces care determină formarea și creșterea cristalelor. Aceste variabile sînt temperatura, gradul de agitare, viscozitatea soluției etc. În afară de efectul asupra formării și creșterii cristalelor, temperatura influențează de asemenea separarea fizică a solidului și lichidului prin modificarea viscozității soluției cu temperatura. Viscozitatea soluției determină viteza de separare a apelor mume din cristale și ca atare influențează puritatea produsului.

Primele instalații industriale de separare a *p*-xilenului prin cristalizare au fost realizate după procedeul *Oronite* (în prezent *Chevron*) și *Humble Oil*. Tehnologiile cele mai cunoscute sînt: *Chevron*, *Phillips*, *Amoco*, *Esso*, *Antar/HRI*, *Krupp*, *Maruzen*, *ARCO*.

În figura 3.5 se arată tehnologia *ARCO* de separare prin cristalizare a *p*-xilenului în două etape [10]. Cristalizoarele sînt de tipul cu agitare, cu manta de răcire cu un fluid frigorific (etilenă în cazul tehnologiei Arco). Alimentarea este răcită mai întîi prin schimb de căldură indirect cu soluția mumă de la prima cristalizare. Soluția cu cristale de *p*-xilen este introdusă din primul cristalizor, unde temperatura este de —40°C pînă la —50°C, în al doilea cristalizor care operează la —55°C pînă la 70°C în funcție de compoziția alimentării. În unele cazuri o parte din soluția din

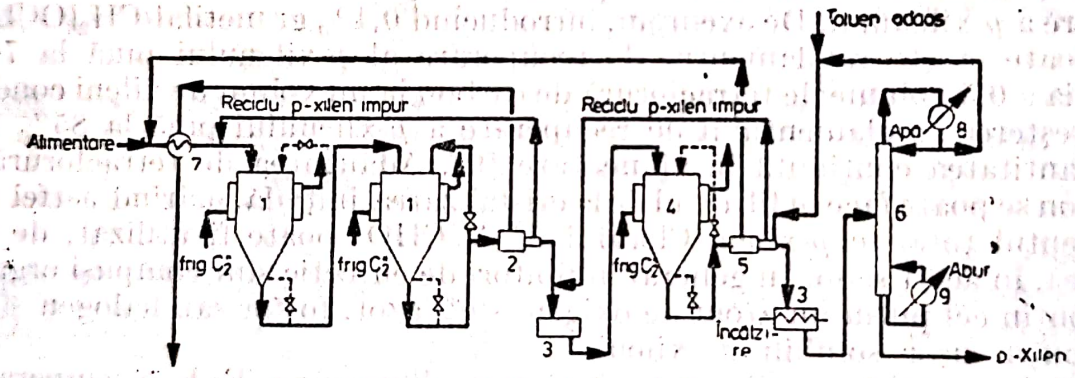


Fig. 3.5. Separarea *p*-xilenului prin cristalizare după procedeul *ARCO* în două etape:
***1* — cristalizor prima treaptă; *2* — centrifugă prima treaptă; *3* — topitor; *4* — cristalizor treapta II; *5* — centrifugă treapta II; *6* — coloană de fracționare pentru toluen; *7* — schimbător de căldură; *8* — condensator; *9* — refierbător.**

cristalizor este recirculată în baza cristalizorului pentru a fluidiza cristalele, ceea ce contribuie la creșterea lor. O altă parte poate fi recirculată în partea superioară a cristalizorului pentru a regla temperatura.

Cristalele de *p*-xilen se separă apoi prin centrifugare. Puritatea acestora este de 85—90%. *p*-Xilenul impur este recirculat în alimentare, iar soluția mumă se utilizează pentru răcirea alimentării. Cristalele de *p*-xilen sînt apoi topite din nou prin încălzire cu abur și intră în a 2-a treaptă de cristalizare la temperatura de —20°C pînă la 0°C. După centrifugarea finală

Scanned with OKEN Scanner

se obține o soluție mumă care se recirculă în alimentare, *p*-xilen impur care se amestecă cu cristalele de la prima centrifugare și o „turtă" de cristale care se spală cu toluen pentru a îndepărta soluția mumă. Îndepărtarea toluenului din cristale se face prin fracționare, după topirea cristalelor. Spălarea cu toluen constituie o soluție originală a tehnologiei ARCO. Ea permite un control mai bun al purității produsului (99,0 pînă la 99,8%) și de asemenea reducerea cu 2/3 a recirculărilor, micșorînd astfel investițiile și costurile de operare.

O variantă îmbunătățită a tehnologiei ARCO este prezentată în figura 3.6. Ea comportă o singură etapă de cristalizare și de centrifugare, dar o separare mai complicată a toluenului prin fracționare [11], [12].

În tehnologia *Phillips* îmbunătățită în 1953 [11] originalitatea constă în utilizarea, după cristalizarea a doua, a unei coloane de purificare finală cu pulsație verticală așa cum rezultă din figura 3.7. Alimentarea este mai întîi uscată de umiditate, apoi răcită pînă la —16°C cu xilen topit și cu soluție mumă și intră într-un schimbător de căldură cu suprafață raclată

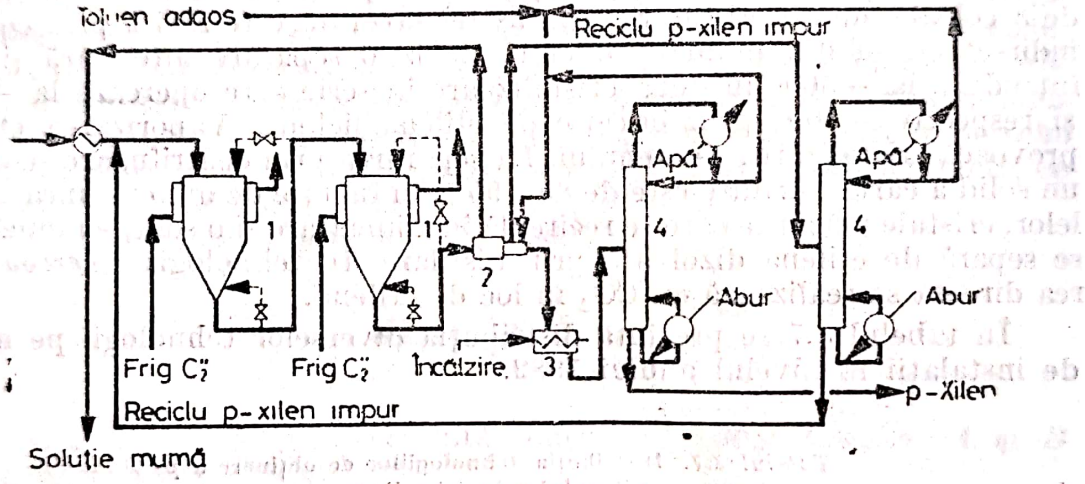


Fig. 3.6. Separarea *p*-xilenului prin cristalizare după procedeul *ARCO* într-o etapă: *1*—cristalizor; *2*—centrifugă; *3*—topitor; *4*—coloană de fracționare pentru toluen.

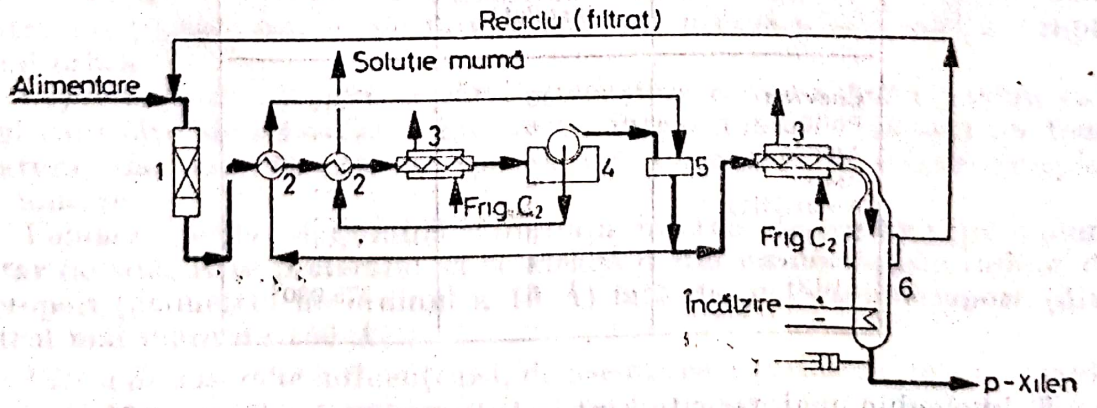


Fig. 3.7. Separarea *p*-xilenului prin cristalizare după procedeul *Phillips* cu coloană pulsată: *1* — uscător; *2* — schimbător de căldură; *3* — cristalizor cu raclor; *4* — filtru rotativ; *5* — topitor; *6* — coloană pulsată.

Scanned with OKEN Scanner

în care circulă etan lichid și unde se produce cristalizarea. Efluentul cu temperatura de —53°C este apoi separat în cristale și soluție mumă într-un filtru rotativ. Cristalele de *p*-xilen, avînd o puritate de 65—68%, sînt topite și recristalizate la —18°C într-un schimbător de căldură cu suprafață raclată ca și primul. După filtrare, soluția mumă este recirculată la prima cristalizare. O parte din filtrat se recirculă în rezervorul de topitură pentru a regla compoziția materialului topit. În final se efectuează o purificare suplimentară într-o coloană pulsată care permite spălarea cristalelor în contracurent cu produsul topit.

Coloana pulsată îndeplinește atît funcția de filtrare cît și cea de purificare. Pulsația ciclică deplasează un volum controlat de material, care forțează topitura să circule în sus prin strat creind astfel un reflux pentru cristalele care coboară. În porțiunea superioară a coloanei este prevăzută o zonă de filtrare. Presiunea creată de mișcarea pulsatorie forțează filtratul să iasă prin acest filtru.

În tehnologia *Maruzen* originalitatea constă în faptul că fracția C_8 aromatică absoarbe etilenă gazoasă la temperatura de 20°C într-un șir de 3 coloane de absorbție. Soluția astfel saturată este răcită prin contact indirect cu soluția mumă provenită de la o separare ulterioară și apoi introdusă la —50°C în două cristalizoare în serie care operează la —60°C și respectiv —70°C prin injecție de etilenă lichidă. Vaporizarea etilenei provoacă cristalizarea *p*-xilenului. La separarea prin centrifugare se obține un solid a cărui puritate este de 85—95% în funcție de dimensiunea cristalelor, cristale mărunte care se recirculă în alimentare și o soluție mumă care se separă de etilena dizolvată prin distilare. În tehnologia *Chevron* răcirea directă se realizează cu CO_2 în loc de etilenă.

În tabelul 3.7 se prezintă distribuția diverselor tehnologii pe număr de instalații la nivelul anului 1982.

Tabelul 3.7. **Distribuția tehnologiilor de obținere a *p*-xilenului prin cristalizare**

Tehnologia	Număr de instalații	Capacitate
Chevron	10	...
Phillips	6	...
Amoco	12	...
Esso	6	...
Antar/HRI	2	...
Krupp	9	...
Maruzen	4	...
ARCO	8	375 000

Tehnologiile mai recente sînt cele propuse de *Krupp*, *Maruzen* și *ARCO* [13]. Tehnologia *Esso* este cunoscută sub numele de *Isofining* [14]. Tehnologia *Phillips* nu se comercializează în prezent.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.2. Adsorbția selectivă

Pentru separarea amestecului binar *para-* și *meta*-xilen s-au folosit inițial site moleculare de 10—13 Å într-un proces în fază de vapori [15]. Zeolitul utilizat avea însă porii de asemenea dimensiuni încît permitea trecerea tuturor izomerilor C_8, separarea bazîndu-se pe căldura de adsorbție a componenților cheie. Ca urmare era necesar un număr de trepte pentru a asigura o puritate relativ bună a produselor. Din amestecul de xileni se separă etilbenzenul și *p*-xilenul pe de o parte, iar pe de altă parte *o-* și *m*-xilenul. Găsirea unui adsorbant îmbunătățit a permis separarea *p*-xilenului în stare foarte pură lucrînd în fază lichidă [16].

Acest procedeu se bazează, ca și în separarea cromatografică, pe reținerea preferențială a *p*-xilenului dintr-o fracție aromatică C_8 pe site moleculare, avînd anumite proprietăți și apoi recuperarea lui prin deplasare cu ajutorul unui eluant. Se utilizează zeoliți de tipul X sau Y ($0{,}9 \pm 0{,}2\ Na_2O,\ Al_2O_3,\ w\ SiO_2,\ y\ H_2O$ cu $3 < w < 9$ și $y < 8$), în care ionii de sodiu au fost substituiți cu metale din grupa alcaline, alcalino-pămîntoase, pămînturi rare etc. și mai ales cu ionii de bariu și potasiu.

Spre deosebire de sitele moleculare obișnuite nu este vorba de un proces fizic de limitare a difuziei pentru anumiți compuși, ci de formarea unor complecși de asociație în prezența metalelor de substituție, care în pereche prezintă în activitatea lor un fenomen sinergetic. Principalii parametri ce caracterizează adsorbentul sînt :

Selectivitate relativă definită prin relația

$$AB = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B},$$

unde: Y_A, Y_B, X_A și X_B reprezintă conținutul componenților A și B în fazele adsorbite și fluide.

Selectivitatea relativă depinde de structura sitei, de concentrație, temperatură etc. și determină puritatea *p*-xilenului separat. Pentru un zeolit Y substituit de perechea K — Ba selectivitățile relative sînt: $\alpha_{p\text{-xilen-xilen}/m\text{-xilen}} = 3{,}76$; $\alpha_{p\text{-xilen/etilbenzen}} = 2{,}10$; $\alpha_{m\text{-xilen/etilbenzen}} = 0{,}56$. Pentru a obține *p*-xilen de puritate cerută sînt necesare mai multe trepte de adsorbție.

Capacitatea de adsorbție a cărei cunoaștere este esențială pentru calculul cantității de adsorbant. Ea crește într-o anumită măsură cu temperatura, dar este funcție în special de concentrațiile constituienților din amestec.

Volumul porilor determină suprafața internă de contact pe volum unitar de sită. Este preferabil să se aleagă o sită cu un număr ridicat de micropori (diametrul de ordinul a 10 Å) față de una cu macropori (diametrul mai mare de 150 Å).

Viteza de adsorbție influențează, de asemenea cantitatea de adsorbant. Ea crește cu creșterea temperaturii și cu micșorarea dimensiunilor sitei, dar în același timp crește pierderea de presiune în stratul de site moleculare. În general se caută a se găsi un compromis între cele 2 cerințe. Presiunea influențează și ea asupra vitezei de adsorbție.

Scanned with OKEN Scanner

Caracteristici fizice ca : densitate în vrac, rezistenţă mecanică, stabilitate termică, structură etc.

Pentru desorbţia *p*-xilenului se poate recurge fie la o creştere a temperaturii, fie la o scădere a presiunii sau la folosirea unui desorbant (eluant). Aceasta din urmă soluţie este economic cea mai avantajoasă. Desorbantul trebuie să poată fi uşor recuperat prin distilare. El poate fi o hidrocarbură aromatică cu temperatură de fierbere mai scăzută decît a alimentării, cum ar fi toluenul, sau cu temperatură de fierbere mai ridicată, cum ar fi trimetilbenzen, *di-* şi *tri*-etilbenzen.

Există în prezent două tehnologii de separare a *p*-xilenului prin adsorbţie aplicate industrial şi anume tehnologia *U.O.P.* şi tehnologia *Toray*.

a) Tehnologia U.O.P. este cunoscută sub denumirea de *Parex* şi este o variantă a tehnologiei *Sorbex* de separare a unui sau mai mulţi constituienţi din amestec prin adsorbţie selectivă [17]. Alte aplicaţii ale acestei tehnologii sînt : extracţia *n*-parafinelor din petrol (procedeul *Molex*), separarea *n*-olefinelor dintr-un efluent $C_{11}-C_{14}$ de la dehidrogenarea *n*-parafinelor (procedeul *Olex*), obţinerea de *p*-dietilbenzen, *p*-cumen, butenă-1etc.

Este un proces continuu în care se realizează, într-o coloană de adsorbţie, un pseudo-contracurent între fluxul lichid descendent menţinut la o temperatură constantă şi adsorbant care este repartizat în mai multe straturi, în general în număr de 12 în scopul limitării pierderilor de presiune. Între fiecare strat de site moleculare sînt dispuse puncte de racord cu exteriorul care permit introducerea sau prelevarea efluenţilor. În acest scop racordurile sînt prevăzute în interior cu sisteme de distribuţie care asigură fie repartiţia, fie colectarea uniformă pe întreaga secţiune a coloanei. Se simulează o deplasare ascendentă a sitelor moleculare (o deplasare fictivă, întrucît straturile sînt fixe) cu ajutorul unei vane rotative care determină schimbarea gradată a punctelor de introducere şi de prelevare a fluxurilor. Aşa cum rezultă din figura 3.8, *a*, vana are 16 ieşiri şi intrări

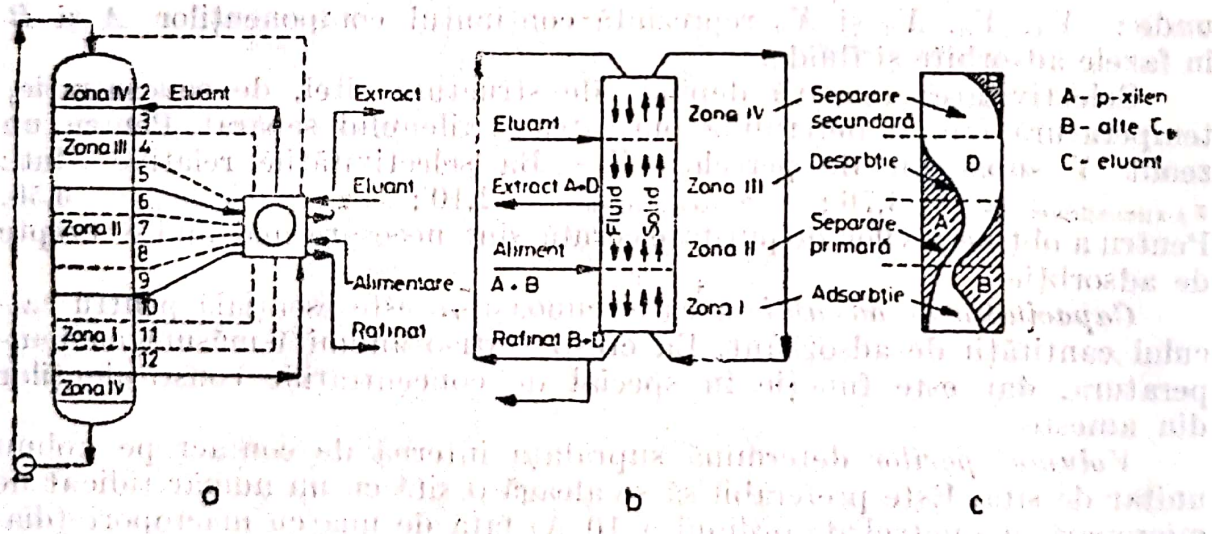


Fig. 3.8. Principiul funcţionării procedeului Parex pentru separarea *p*-xilenului.

care pun succesiv în contact fiecare din cele 12 straturi de site moleculare cînd cu alimentarea de amestec C_8, cînd cu desorbantul, cînd cu etapele de tratare a extractului bogat în *p*-xilen şi a rafinatului conţinînd alte aromate. De la baza coloanei de adsorbţie o pompă introduce lichidul la

Scanned with OKEN Scanner

vîrful coloanei, asigurînd astfel continuitatea curgerii în contracurent a lichidului [18]. Un sistem real de mișcare a adsorbantului nu este realizabil practic din cauza că acesta are o rezistență mecanică foarte slabă și ar rezulta o uzură mare prin frecare.

Dacă notăm cu A-para-xilenul, cu B — alte hidrocarburi aromatice și cu D — desorbantul, la un moment dat, ținînd seama de nivelele de introducere și prelevare, se pot distinge pe înălțimea coloanei patru zone ca în figura 3.8, *b*.

Zona I, sau zonă de adsorbție limitată de punctele de prelevare a rafinatului B + D și introducere a alimentării A + B. În această secțiune sînt adsorbite mai ales D și puțin din B. Pe măsură ce se urcă în strat, sitele se îmbogățesc în A, care deplasează în special pe B. În mod corespunzător, pe măsură ce se coboară lichidul sărăcește în A.

Zona II sau zonă de separare primară limitată de punctele de introducere a alimentării A + B și de prelevare a extractului A + D. Pe măsură ce se urcă în strat, care conține A, B și D se întîlnește un lichid din ce în ce mai bogat în desorbant. B este deplasat pînă la completa sa dispariție.

Zona III sau zonă de desorbție limitată de punctele de prelevare a extractului A + D și de introducere a desorbantului D. Sitele moleculare pe care se adsorb A și B întîlnesc desorbantul care deplasează complet pe A.

Zona IV sau zonă de separare secundară limitată de punctele de introducere a desorbantului D și de prelevare a rafinatului B + D la baza coloanei de către pompa de circulație care-l trimite la vîrful coloanei. Sitele întîlnesc un amestec B + D tot mai bogat în B, ceea ce face ca D să fie disponibil pentru a deplasa pe A.

În figura 3.8, *c* sînt arătate curbele de repartiție a diferiților constituienți adsorbiți pe site în zonele respective [19].

Liniile pline din figura 3.8*a* sînt arătate numai pentru o poziție a ventilului rotativ. La poziția următoare a ventilului fiecare flux va fi comutat în mod simultan la următorul racord în ordinea numerică. Fiecare zonă se deplasează astfel descendent, adică iese la baza coloanei și reintră la partea superioară. Desorbantul, al cărui scop este de a îndepărta *p*-xilenul din adsorbant, părăsește coloana în fluxul de extract și de rafinat. El se îndepărtează din fluxurile respective în asemenea condiții, încît să se evite pierderi prea mari. Pe de altă parte puritatea desorbantului care se recirculă trebuie să fie în limitele admise (mai puțin de 100 ppm impurități). *p*-Xilenul ce se obține trebuie să corespundă, de asemenea, specificației cerute de consumatori.

Diametrul coloanei de adsorbție poate fi cuprins între 0,8 și 5,5 m. La un număr de trepte (straturi) mai mare de 12 se preferă montarea unei a doua coloane în serie ca în figura 3.9. În afară de cele două intrări nete (alimentare și desorbant) și 2 ieșiri (extract și rafinat), mai poate exista un flux de intrare reciclu de extract și un flux de spălare (buclă intrare și ieșire) care părăsește zona *III A* și este pompat în zona *II A*. Toate cele 7 fluxuri intră sau părăsesc coloanele de adsorbție prin ventilul rotativ. După 24 trepte ventilul revine la poziția sa inițială și începe un alt ciclu. Încorporat în mecanismul de control al ventilului există un comutator, care selecționează semnalul potrivit zonei, care la rîndul său e introdus în calculatorul digital unde valoarea prescrisă este calculată pentru regu

Scanned with OKEN Scanner

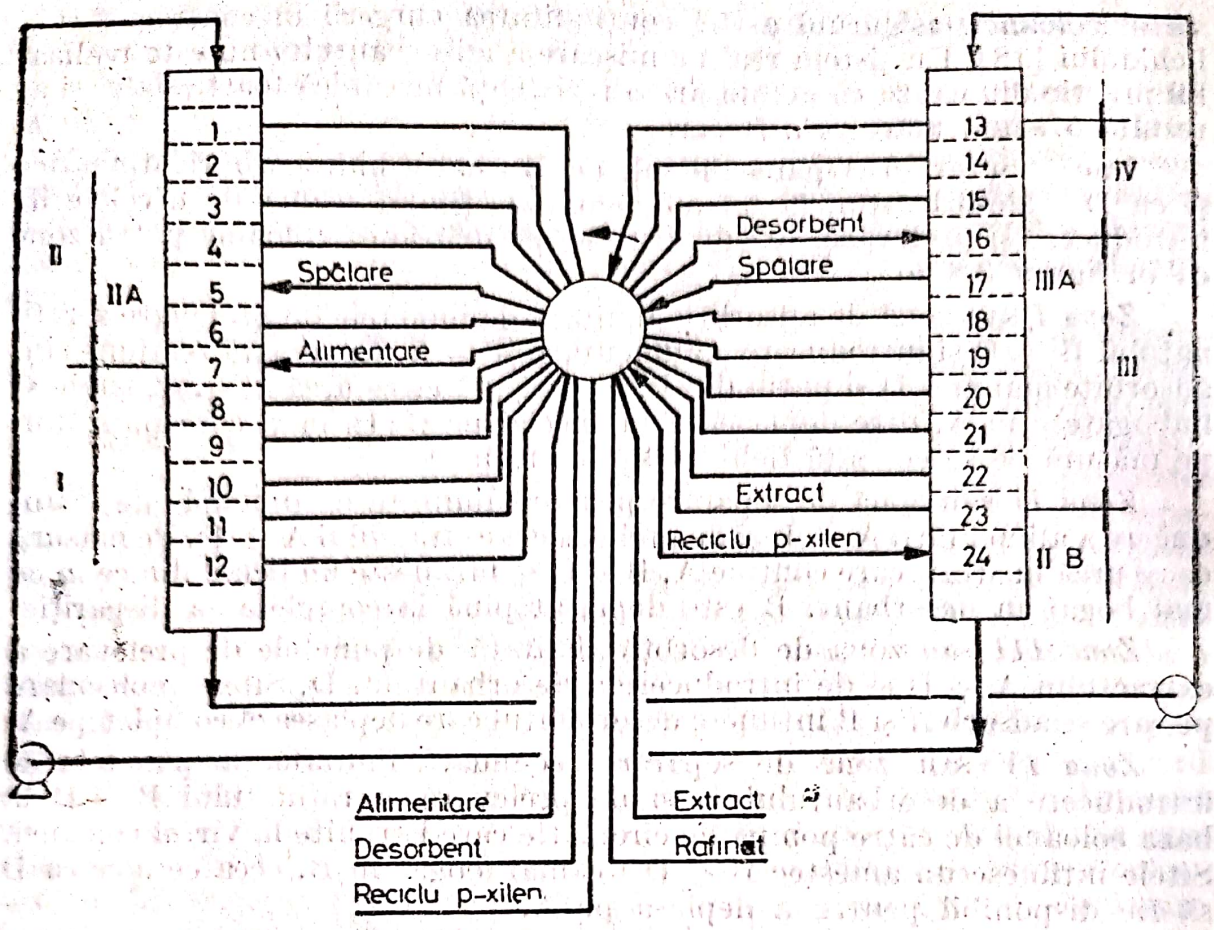


Fig. 3.9. Schema cu două coloane în serie în procedeul *Parex* de separare *p*-xilen.

latorul de debit de recirculare. Același mecanism reglează indicatorul de poziție al ventilului care este montat local pe ventil și de asemenea la camera de comandă.

Ventilul rotativ este compus din două plăci circulare despărțite printr-o piesă de etanșare din teflon. Placa inferioară este staționară și fluxurile nete intră și ies prin orificiile existente în această placă. Aproape de periferia suprafeței plăcii inferioare sînt 24 orificii fiecare conectată la una din liniile care duc la cele 24 de straturi ale coloanelor. În interiorul acestui inel exterior de orificii sînt tăiate 7 canale concentrice, iar fiecare din aceste canale este contectat la unul din cele 7 fluxuri ce alimentează sau se evacuează din coloane. Placa superioară are aproape de periferie 7 orificii avînd restul de 17 orificii blindate, fiecare corespunzînd cu una din cele 24 orificii din placa inferioară. Încă 7 canale sînt realizate în placa superioară, fiecare corespunzînd cu unul din canalele din placa inferioară. Debitul pentru un anumit flux intră în canalul inelar, trece în orificiul periferic potrivit și de acolo în strat.

Placa superioară sau rotorul este acționată cu ajutorul unui cilindru hidraulic printr-un mecanism cu clichet. Regulatorul de programare a ciclului ventilului rotativ transmite impulsuri la ventilele solenoid, care permit intrarea sau evacuarea uleiului hidraulic la cilindrul de acționare în ordinea potrivită pentru a conduce placa de rotor prin fiecare etapă.

Scanned with OKEN Scanner

Etanșarea din teflon previne scăpările dintre canalele de fluid și orificiile tăiate în placa staționară. Ea este fixată de placa superioară și pentru a o menține presată pe placa inferioară se aplică o presiune de etanșare produsă de un flux de desorbant ce intră prin domul ventilului rotativ. Presiunea în dom este cu 3—4 kg/cm² superioară presiunii medii din coloana [20].

În figura 3.10 se prezintă schema instalației de separare a *p*-xilenului prin adsorbție selectivă [21]. Alimentarea, care poate fi concentrat BTX

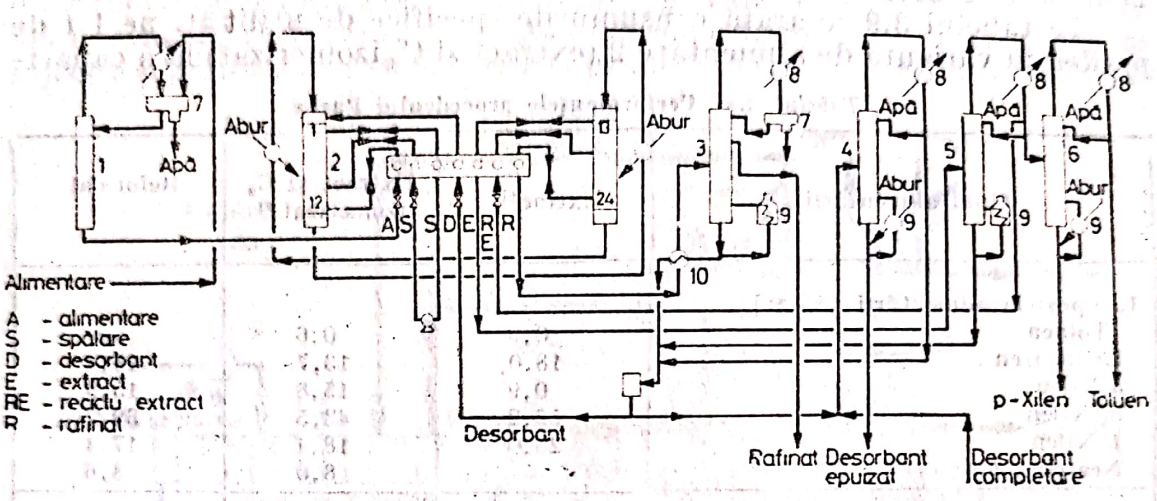


Fig. 3.10. Schema instalației de separare a *p*-xilenului prin adsorbție selectivă:
1 — coloană uscare; *2* — camere de adsorbție; *3* — coloană rafinat; *4* — coloană redistilare desorbant; *5* — coloană extract; *6* — coloană finisare; *7* — separator faze; *8* — condensator; *9* — refierbător; *10* — schimbător de căldură.

de la reformare după o separare prealabilă a etilbenzenului și *o*-xilenului sau concentrat BTX de la piroliză, este uscată mai întîi într-o coloană după care intră în ventilul rotativ. Extractul se trimite la coloana de extract unde se separă de desorbant. O parte din extract se trimite ca reciclu în coloana de adsorbție, iar restul se trimite ca produs, după o prealabilă îndepărtare a fracției ușoare de toluen într-o coloană de finisare. Rafinatul se extrage ca produs lateral la vîrful coloanei de rafinat, iar desorbantul de la baza coloanei se trimite în coloana de adsorbție. O parte din adsorbantul de la baza coloanei de rafinat, precum și cel din coloana de extract se distilă continuu în vederea îndepărtării impurităților ce se separă în baza coloanei. Temperatura în coloana de adsorbție este de 170—180°C, iar presiunea de 9—10 bar.

Separarea *p*-xilenului prin adsorbție selectivă pe site moleculare poate fi aplicată nu numai în cazul fracției de xileni de la extracția aromatelor. Se pot trata direct fracții C_8 rezultate de la reformare catalitică, fără o eliminare prealabilă a constituienților nearomatici, sau fracții C_8 de la izomerizare. În primul caz fracția C_8 trebuie însă distilată în prealabil pentru îndepărtarea „frunților" și „cozilor", iar în cazul al 2-lea — supusă unui tratament cu pămînt decolorant pentru a reține olefinele și diolefinele formate în cursul procesului de izomerizare. *p*-Xilenul obținut trebuie separat prin fracționare de toluenul format și el în cursul izomeri-

Scanned with OKEN Scanner

zării și adsorbit odată cu *p*-xilenul. În cazul în care se tratează fracția C_8 de la extracția aromatelor, drept desorbant se poate utiliza un desorbant ușor care este toluenul. În celelalte cazuri sînt de preferat desorbanți grei cum ar fi *p*-dietilbenzen sau un amestec de *p*-dietilbenzen și parafine C_{11}—C_{13} în raport de 70/30 [21].

În tabelul 3.8 se prezintă performanțele procedeului în cazul a 3 alimentări C_8 diferite. Viața sitelor moleculare este de circa 5 ani. Procedeul este aplicat în peste 25 instalații cu capacități cuprinse între 25.000 și 200.000 t/an/22/.

În tabelul 3.9 se arată consumurile specifice de utilități pe 1 t de *p*-xilen în varianta de alimentare 2 (extract și C_8 izomerizat) la o capaci-

Tabelul 3.8. **Performanțele procedeului Parex**

Tipul alimentării	Extract[1)]	Extract și C_8 izomerizat [2)]	Reformat
Compoziția alimentării [% gr]			
Toluen	0,9	0,6	—
Etilbenzen	18,0	13,7	18,4
o-Xilen	0,9	15,8	15,9
m-Xilen	55,2	43,5	39,7
p-Xilen	25,0	18,4	17,4
Nearomate	—	8,0	8,6
Total :	100,0	100,0	100,0
Compoziția extractului [% gr]			
Toluen	—	0,7	—
Etilbenzen	0,2	—	0,4
o-Xilen	—	—	0,1
m-Xilen	0,4	—	0,3
p-Xilen	99,4	99,3	99,2
Total	100,0	100,0	100,0
Randament de recuperare a *p*-xilenului [%]	95,0	92,0	84,5
p-Xilen rezidual în rafinat [%]	1,9	1,8	4,1

NOTĂ : 1) — cu separare totalală a *o*-xilenului
2) cu separare parțială a *o*—oxilenului din izomerizat

Tabelul 3.9. **Consumuri de utilități la separarea *p*-xilenului prin procedeul Parex**

Utilități	Consumuri
Abur : 5 ata [t]	11,5
16 ata [t]	2,3
35 ata [t]	5,5
Energie electrică [kWh]	490
Combustibil [10^6 kcal]	7,2
Apă de răcire [m^3]	100

Scanned with OKEN Scanner

tate de 50 000 t/an *p*-xilen. Consumul specific de adsorbant este de 3 kg/t, iar cel de site moleculare de 2 kg/t.

b) **Procedeul Toray** este cunoscut sub numele de *Aromax* [23]. Adsorbția se realizează într-o coloană orizontală umplută cu site moleculare având mai multe trepte izolate între ele. Ca și în cazul procedeului *Parex* se simulează un contracurent solid-lichid modificînd în mod gradat punctele de injecție și de prelevare a fluxurilor printr-un joc de vane automate ce se deschid și se închid conform unui program prestabilit. În acest fel, diferitele zone se deplasează în mod progresiv de la o extremitate a coloanei la alta. În regim staționar, ținînd seama de punctele instantanee de injecție și prelevare se pot diferenția în coloană trei zone ca în figura 3.11.

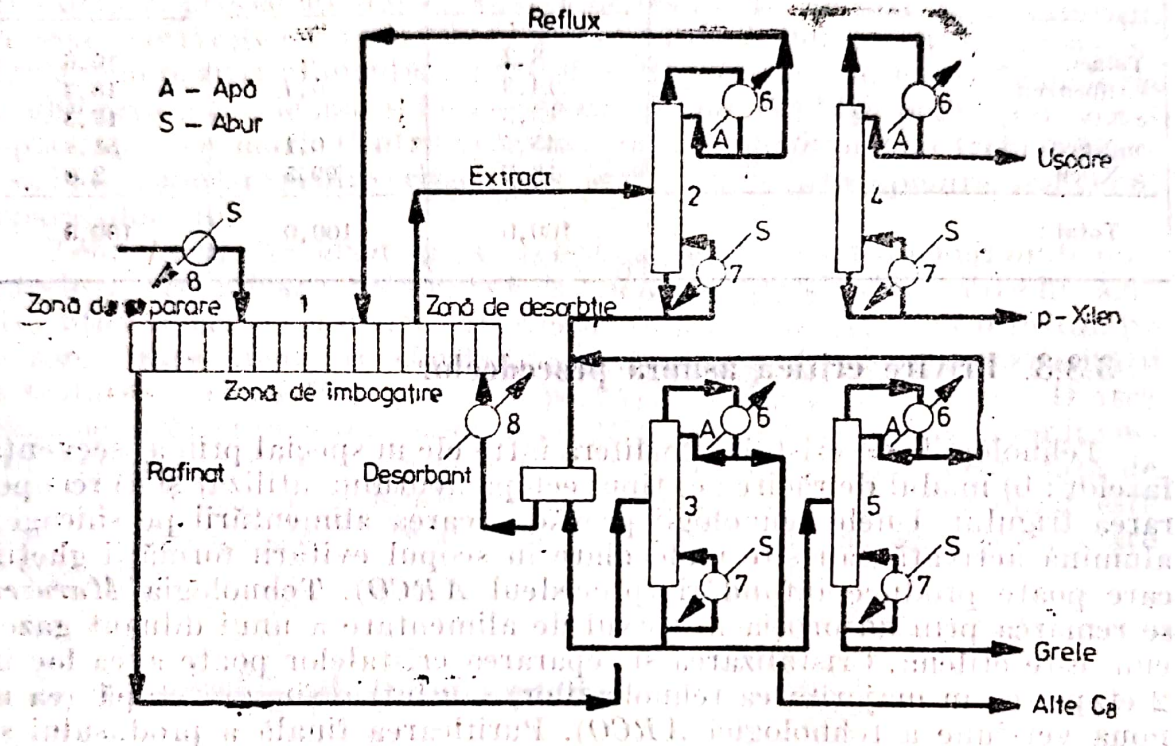


Fig. 3.11. Schema instalației de separare a *p*-xilenului prin procedeul *Aromax*:
F — coloană de adsorbție; *2* — coloană distilare extract; *3* — coloană distilare rafinat; *4* — coloană purificare *p*-xilen; *5* — coloană purificare desorbant; *6* — condensator; *7* — refierbător; *8* — preîncălzitor.

Zona I așa numită „de separare" delimitată de o parte de introducerea alimentării C_8, iar de altă parte de prelevarea rafinatului sărac în *p*-xilen. În această zonă are loc adsorbția selectivă a *p*-xilenului.

Zona II așa zisă „de îmbogățire" delimitată de secțiunea de introducere a alimentării și cea de prelevare a extractului bogat în *p*-xilen. În această zonă se introduce un reflux constituit în principal din *p*-xilen care are drept scop creșterea purității extractului prin deplasarea constituienților mai puțin adsorbabili.

Zona III — de desorbție cuprinsă între punctul de prelevare a extractului și introducerea desorbantului.

Numărul de trepte de desorbție poate fi mărit, în funcție de compoziția alimentării și performanțelor cerute prin montarea a 2 asemenea

coloane orizontale în serie. În acest procedeu adsorbantul poate fi ușor încărcat, descărcat sau regenerat la nivelul fiecărei trepte. Adsorbția are loc la temperaturi sub 200°C și presiuni cuprinse între 10 și 15 bar. Viața sitelor moleculare este de circa 10 ani [24].

În tabelul 3.10 se prezintă performanțele acestui procedeu la tratarea unui extract C_8. Randamentul de recuperare a *p*-xilenului este de circa 92%. Procedeul este aplicat în 2 instalații în funcțiune [25].

Tabelul 3.10. **Performanțele procedeului Aromax**

Compoziția [% gr]	Alimentare	Extract	Rafinat
Toluen	8,2	—	10,6
Etilbenzen	14,9	0,4	18,3
o-Xilen	13,3	—	17,3
m-Xilen	45,3	0,1	51,8
p-Xilen	18,3	99,5	2,0
Total :	100,0	100,0	100,0

3.3.3. Privire critică asupra procedeelor

Tehnologiile de cristalizare diferă între ele în special prin a) secvența fazelor ; b) modul de răcire ; c) tipul echipamentului utilizat și d) recuperarea frigului. Unele tehnologii prevăd uscarea alimentării pe silicagel, alumină activată sau site moleculare în scopul evitării formării gheții, care poate produce înfundări (procedeul *ARCO*). Tehnologia *Maruzen* se remarcă prin adsorbția în fluxul de alimentare a unui diluant gazos cum este etilena. Cristalizarea și separarea cristalelor poate avea loc în 2 etape (ca în majoritatea tehnologiilor) sau într-o singură etapă (ca în noua versiune a tehnologiei *ARCO*). Purificarea finală a produsului se poate face prin topire și recristalizare ca în tehnologiile *Phillips*, *Chevron*, *Amoco* etc.

Răcirea alimentării pînă la temperatura de cristalizare se poate face indirect prin intermediul unor schimbătoare de căldură cu fluide reci ca : propan (tehnologiile *ARCO*, *Maruzen*, *Antar/HRI*) propilenă (tehnologiile *Amoco*, *Maruzen*), etan (tehnologia *Phillips*) etilenă (tehnologiile *Esso*, *Krupp*, *Maruzen*, *Amoco*, *Antar/HRI*) sau cu freon (tehnologia *Chevron*). Răcirea se poate face și prin contact direct cu ajutorul saramurii care se separă apoi prin decantare sau prin detentă în cristalizor a unui gaz lichefiat ca bioxid de carbon (tehnologia *Chevron*) sau etilenă lichidă (tehnologia *Maruzen*).

Schimbătoarele de căldură pot fi de tipul comun (tehnologiile *Esso*, *Antar/HRI*, *Amoco*, *Krupp*) sau schimbătoare-cristalizoare cu suprafață raclată (tehnologia *Phillips*). Separarea cristalelor se poate face cu filtre rotative sub vacuum (Tehnologia *Phillips*, *Krupp*) sau mai frecvent prin centrifugare (centrifuge cu disc, cu coș etc.) sau cu coloane pulsate (tehnologia *Phillips*). Cristalizoarele pot fi cu manta dublă și agitare mecanică

Scanned with OKEN Scanner

(tehnologia *Amoco*), cu circulație forțată externă (tehnologia *Chevron*) sau internă (tehnologia *Maruzen*). Operarea poate avea loc la vid sau sub presiune. Ele diferă între ele ca număr și timp de staționare sau dimensiunea cristalelor. În general, în prima etapă se utilizează 2 pînă la 5 cristalizoare în funcție de capacitate. Timpul de staționare este de 1—3 h pentru a permite creșterea cristalelor (100 × 400 × 50 μ) și a ușura separarea lor. Viscozitatea soluției mume este de aprox. 5 cP. În etapa a 2-a numărul de cristalizoare este de 1 pînă la 2. Timpul de staționare este de ordinul 1 h. Se obține cristale mai mari (200 × 1000 × 100 μ), iar viscozitatea soluției mume este de 1 cP.

În tabelul 3.11 se prezintă comparativ date economice privind diferite procedee și tehnologii de separare a *p*-xilenului. Dintre tehnologiile de cristalizare, procedeul *ARCO* și *Krupp* reclamă cele mai mici investiții. În ceea ce privește consumurile de materie primă, nu se poate trage o concluzie, compoziția alimentării fiind diferită sau necunoscută. Tehnologia *Krupp* prezintă cele mai scăzute consumuri de utilități, poate și datorită capacității mai mari. Pentru compararea tehnologiilor mai trebuie luate însă în considerare și alte criterii cum ar fi : ușurința de operare, frecvența reparațiilor etc.

Tehnologiile de adsorbție au tendința de a înlocui tot mai mult procedeele de cristalizare. Se observă că randamentele de recuperare în cazul adsorbției selective sînt net superioare. Dacă se asociază cu o instalație de izomerizare xileni, procedeele cu adsorbție permit reducerea capacității de tratare cu circa 40% pentru o producție identică de *p*-xilen. Dintre tehnologiile de adsorbție, tehnologia *U.O.P.* prezintă avantajul unor investiții mai mici și a unor consumuri de utilități ceva mai scăzute față de tehnologia *Toray*. În schimb consumul de adsorbant și desorbant este ceva mai mare. Această tehnologie este verificată într-un număr mare de instalații.

3.3.4. Calculul bilanțului material

Se consideră o instalație de adsorbție a *p*-xilenului pe site moleculare și utilizînd drept desorbant amestec de dietilbenzen și *n*-parafine $C_{10}—C_{13}$.

Ipoteze de calcul

a) Gradul de recuperare a *p*-xilenului din amestecul de alimentare se admite 92% [21]. Odată cu *p*-xilenul se adsoarbe 40—45% din toluen, 0,1—0,2% etilbenzen și 0,03—0,04 *m*- și *o*-xilen.

b) Debitul desorbant/alimentare se consideră circa 5/1 în greutate.

c) Rația de reciclu a extractului se admite cuprinsă între 6/1 și 7/1.

d) Raportul desorbant/rafinat în fluxul de rafinat se consideră circa 3/1.

e) Se acceptă o rație de reflux la separarea rafinatului de desorbant de 3,75/1, iar la separarea extractului de desorbent de 2,5/1.

f) În coloana de finisare a extractului se admite o rație de reflux cuprinsă între 35/1 și 40/1, iar produsul de vîrf conține 5% *p*-xilen.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.11. **Date economice comparative privind diferite procedee de separare a *p*-xilenului din fracţii C_8**

Tipul procedeului	Cristalizare					Adsorbţie	
Procedeul	*ARCO* clasic	*ARCO* modif.	*Krupp*	*Amoco*	*Phillips*	*U.O.P.*	*Toray*
Capacitate [mii t/an]	100	100	300	50	50	100	100
Investiţii [% faţă de *ARCO*]	100	86,7	204,4	62,6	84,4	84,4	104,5
Randament de extracţie [%]	63					92	
Compoziţia alimentării [% gr]							
Toluen	1,0		0,7	...	...	9,6	...
Etilbenzen	16,0		11,0	...	...	13,7	...
o-Xilen	18,0		19,0	...	...	15,8	...
m-Xilen	44,0		45,2	...	...	43,5	...
p-Xilen	18,0		19,9	...	...	18,4	...
Nearomatice	3,0		4,2	...	...	8,0	...
Total :	100,0		100,0	...	...	100,0	...
Consum pe tona de *p*-xilen :							
Alimentare [t]	8,40		7,65	8,45	6,40	5,90	
Utilităţi :							
— Abur [t]							
• înaltă presiune	0,35	0,40	0,15	0,45	0,35	0,08	1,00
• medie presiune	—	—	—	—	—	1,00	—
• joasă presiune	0,45	0,40	—	—	—	—	—
— Energie electrică [kwh]	480	550	350	380	470	100	315
— Apă de răcire [m^3]	80	60	70	125	55	—	12
— Combustibil, [10^6 kcal]	—	—	—	—	—	2,5	4,4
— Refrigerent [kg]	5	5	5	5	5	—	—
Chimicale [%]							
— Adsorbant	—	—	—	—	—	100	60
— Desorbant	—	—	—	—	—	100	80
Personal operator pe schimb	3	3	3	3	3	2	2

Scanned with OKEN Scanner

Procedura de calcul

1. Pe baza gradului de recuperare a *p*-xilenului și de adsorbție a altor componenți din amestec conform ipotezei a) se determină compoziția extractului și apoi prin diferență față de alimentare, cea a rafinatului.
2. Se determină cantitatea de desorbent utilizată ținînd seama de ipoteza b), precum și repartiția desorbentului între fluxul de extract și rafinat conform ipotezei c) și d).
3. Admițînd rațiile de reflux de la pct. e) și f) se determină bilanțul material al fazelor de separare rafinat și extract, precum și al fazei de finisare a extractului.

Exemplu de calcul. Se consideră 100 kg amestec xileni avînd compoziția (%): toluen — 0,80; parafine + naftene — 1,96; etilbenzen — 12,20; *p*-xilen — 10,51; *m*-xilen — 59,53; *o*-xilen — 15,00.

A. ADSORBȚIE—DESORBȚIE

Se admite un grad de recuperare al *p*-xilenului de 92%. O dată cu *p*-xilenul se mai adsoarbe 42,8% toluen, 0,16% etilbenzen, 0,03% *m*-xilen și 0,04% *o*-xilen.
În aceste condiții compoziția extractului este:

	kg
— Toluen 0,80 · 0,428	= 0,34
— Etilbenzen 12,12 · 0,0016	= 0,02
— *p*-Xilen 10,51 · 0,92	= 9,67
— *m*-Xilen 59,53 · 0,0003	= 0,02
— *o*-Xilen 15,00 · 0,0004	= 0,01
Total extract	10,06

Compoziția rafinatului este

— Toluen 0,80 — 0,34	= 0,46
— Parafine + naftene	= 1,96
— Etilbenzen 12,20 — 0,02	= 12,18
— *p*-Xilen 10,51 — 9,67	= 0,84
— *m*-Xilen 59,53 — 0,02	= 59,51
— *o*-Xilen 15,00 — 0,01	= 14,99
Total rafinat	89,94

Admițînd un raport desorbant/alimentare de 4,94/1 cantitatea de desorbant utilizată:

$$100 \cdot 4{,}94 = 494 \text{ kg}$$

La un raport desorbant/rafinat de 2,95/1, cantitatea de desorbant în fluxul de rafinat este:

$$89{,}94 \cdot 2{,}95 = 265{,}2 \text{ kg}$$

Cantitatea de desorbant în fluxul de extract reprezintă

$$494 - 265{,}2 = 228{,}8 \text{ kg}$$

La un raport de recirculare extract de 6,85/1, cantitatea de reciclu extract este:

$$10{,}06 \cdot 6{,}85 = 68{,}9 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea totală de extract ce circulă prin camerele de adsorbție:

$$10,06 + 68,9 = 78,96 \text{ kg}$$

Se consideră desorbant epuizat ce se evacuează la redistilarea acestuia circa 0,035%, respectiv: $494 \cdot 0,035/100 = 0,18$ kg. Această cantitate se completează cu desorbant proaspăt.

B. SEPARARE RAFINAT

Admițînd că separarea este practic completă, produsul de vîrf reprezintă rafinatul, respectiv 89,94 kg, iar produsul din bază — desorbantul recuperat, respectiv 265,2 kg.

La o rație de reflux de 3,71/1 cantitatea de reflux este:

$$89,94 \cdot 3,71 = 333,7 \text{ kg}$$

Fluxul de alimentare: $89,94 + 265,2 = 355,14$ kg

C. SEPARARE ȘI FINISARE EXTRACT

Admițînd că separarea este practic completă, produsul de vîrf reprezintă extract + reciclu extract, respectiv 78,96 kg.

La o rație de reflux de 2,46/1, cantitatea de reflux este

$$78,96 \cdot 2,46 = 194,2 \text{ kg}$$

— Cantitatea de extract	= 10,06
— Reciclu extract 78,96 — 10,06	= 68,90
— Desorbant	= 228,20
Total alimentare	307,76 kg

La îndepărtarea toluenului din extract se admite că produsul de vîrf al coloanei conține 95% toluen și 5% *p*-xilen.

Cantitatea de produs de vîrf.: $0,34 + 0,34 \cdot 5/95 = 0,36$ kg

La o rație de reflux de 35,8/1, cantitatea de reflux este

$$0,36 \cdot 35,8 = 12,9 \text{ kg}$$

Fluxul de *p*-xilen produs reprezintă: $10,06 - 0,02 = 10,04$ kg.

3.4. SEPARAREA m-XILENULUI

Prezența *m*-xilenului conduce la dificultăți în separarea *p*-xilenului la purităților cerute. Dacă s-ar putea izola încă de la început *m*-xilenul din amestecul de xileni nu ar mai fi necesar a se recurge la procedee de cristalizare sau adsorbție pentru separarea *p*-xilenului, restul de izomeri din amestec putînd fi separați prin fracționare. În acest fel debitele ce se recir-

Scanned with OKEN Scanner

culă ar fi mai scăzute, ceea ce ar conduce în fazele următoare de separare la dimensiuni mai mici ale utilajului și la costuri de operare mai reduse.

Pentru separarea *m*-xilenului, care reprezintă aproape jumătate din cantitatea de xileni nu s-a putut elabora pînă nu demult un procedeu economic. Prin fracționarea filtratului de la cristalizarea *p*-xilenului în care raportul *meta-/para*-xilen este de 87/13 se obține un produs ce conține 85—90% *m*-xilen. Din acest produs avînd concentrația de *m*-xilen mai mare decît a eutecticului (eutecticul conform diagramei de echilibru lichid-solid pentru amestecul *m*-xilen/*p*-xilen din fig. 3.2 conține 86% *m*-xilen și 14% *p*-xilen) se poate separa *m*-xilenul prin cristalizare, dar această cale nu este atractivă.

S-a încercat sulfonarea selectivă a xilenilor. Prin sulfonarea unui amestec de *m*-xilen și *p*-xilen cu acid sulfuric de 96% la temperatura de 65°C, apoi diluare cu apă și stripare cu abur se obține *m*-xilen de mare puritate. Într-o alternativă îmbunătățită se utilizează 2 trepte de sulfonare [26]. Prin adăugarea unui solvent parafinic în sistem înainte de hidroliza acidului *m*-xilensulfonic, la hidroliză *m*-xilenul se extrage cu solventul parafinic [27]. Datorită corozivității reagentului, trebuie utilizate materiale speciale, ceea ce conduce la un cost ridicat al *m*-xilenului.

S-au brevetat și procedee de separare a *m*-xilenului prin clorurare selectivă [28]. Clorurarea se face în acid formic ca solvent. Derivatul clorurat este recuperat prin distilare și hidrogenat pentru a-l converti din nou la *m*-xilen. Nici acest procedeu nu a putut fi comercializat. *m*-Xilenul formează cu acid fluorhidric și trifluorură de bor un complex stabil în condiții de reacție blînde. Acesta se dizolvă bine în excesul de HF, în timp ce solubilitatea reciprocă dintre ceilalți izomeri și HF este foarte mică.

Pe baza acestei proprietăți, *Mitsubishi Gas Chemical* a elaborat un procedeu de extracție a *m*-xilenului [20]. Fracția C_8 este introdusă într-un extractor lichid-lichid cu mai multe trepte în contracurent cu amestecul de HF și BF_3. Formarea complexului are loc imediat la temperatura de aproximativ 0°C. Căldura de formare a complexului (de circa 10 kcal/mol) este preluată chiar la intrare în extractor. Este necesar ca alimentarea să fie lipsită de umiditate pentru a preveni coroziunea. De aceea, ea se usucă în prealabil pe site moleculare. De asemenea trebuie îndepărtați compușii polari pentru a nu avea pierderi prea mari de solvent. În scopul ameliorării selectivității, se introduce un diluant, ca de exemplu o hidrocarbură parafinică de la C_4 la C_7. Aceasta reclamă însă o coloană suplimentară de fracționare pentru recuperarea diluantului. În faza următoare complexul este descompus prin ridicarea temperaturii, ceea ce produce și vaporizarea compușilor fluorurați care se recirculă la extracție. Descompunerea complexului are loc într-un aparat de tip coloană. *m*-Xilenul este apoi separat de constituienții grei și ușori și de diluant, care se recirculă. Se obține *m*-xilen de puritate 99%. Pierderile în rafinat, prin reacții de disproporționare în C_7 și C_9 sau izomerizare, sînt mai mici de 0,2% [30].

Extractul poate fi supus unei izomerizări în prezența aceluiași amestec HF—BF_3. În aceste condiții, echilibrul dintre cei 3 izomeri ai xilenului se stabilește la 100°C, în timp ce izomerizarea pe catalizatori de metale reclamă temperaturi de 400—500°C și conduce la conversii mai mici în *p*-xilen la o trecere. Amestecul de HF—BF_3 și faza organică se separă și se recirculă la extractor. În acest fel, prin recircularea *m*-xilenului este posibil

Scanned with OKEN Scanner

ca în final întreaga cantitate de *m*-xilen să fie transformată în cei 2 izomeri, care se pot separa în stare pură prin rectificare sau cristalizare.

Rafinatul este separat într-o primă coloană de fracționare de diluentul care se recirculă la extractor. Apoi se separă constituienții ușori cum este benzenul și toluenul. Din rafinat se separă apoi la vîrful unei coloane etilbenzenul și *p*-xilenul, iar în bază — *o*-xilenul. Etilbenzenul este adus la puritatea cerută prin superfracționare, iar *p*-xilenul separat într-o singură treaptă de cristalizare. Soluția mumă de la recristalizare este recirculată în alimentare. Schema unui asemenea procedeu de separare a *m*-xilenului prin extracție este arătată în figura 3.12.

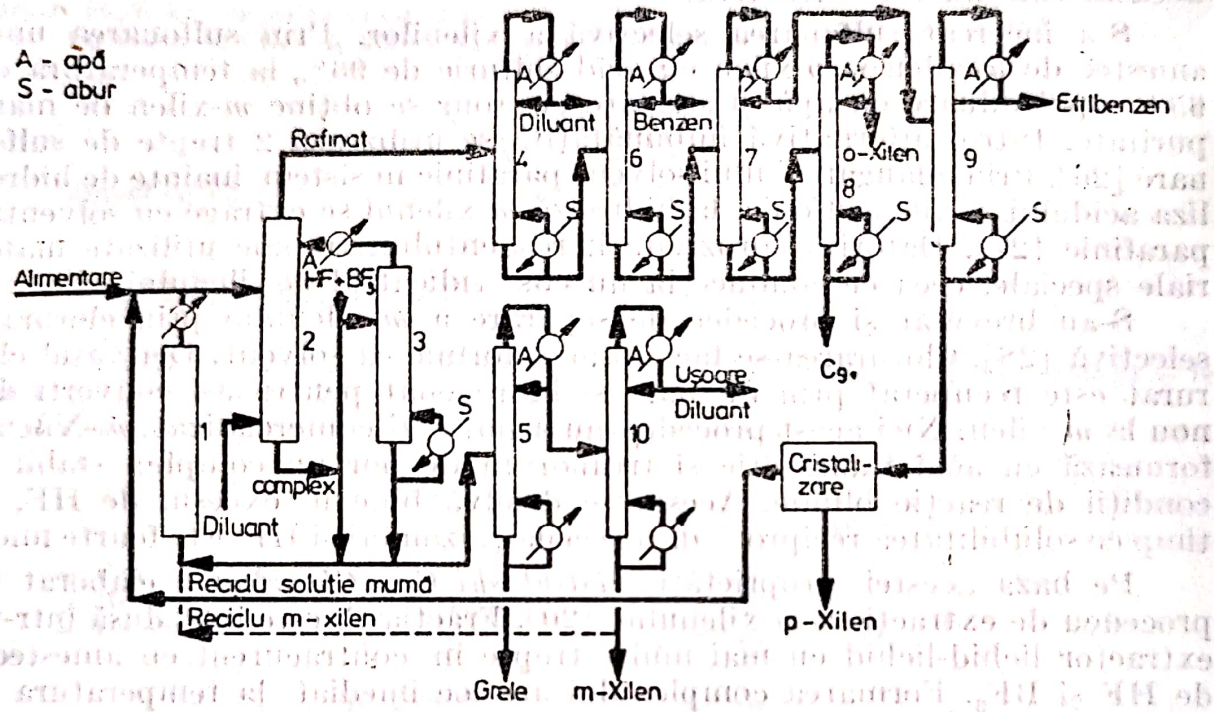


Fig. 3.12. Schema instalației de separare directă a *m*-xilenului :

1 — reactor de izomerizare ; *2* — extractor ; — coloană descompunere complex ; *4* — coloana separare fracții ușoare ; *5* — coloană separare fracții grele ; *6* — coloană separare benzen ; *7* — coloană separare xilen ; *8* — coloană separare C ; *9* — coloană separare etilbenzen ; *10* — coloană separare *m*-xilen.

Acest procedeu a fost aplicat industrial prima oară în 1968 la *Mizushima* la o capacitate de 120.000 t/an. Ulterior au mai fost construite cîteva instalații în Europa (*Saras Chimica Italia*) și SUA (*Amoco*) sub licența *Badger* [31]. În tabelul 3.12 se arată performanțele și unele date economice privind acest procedeu [32].

BIBLIOGRAFIE

1. Nixon, A. C., ș.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 638 441 (1953), Shell
2. Amir, E. M., Edwards, W. R. — Brevet S.U.A. nr. 3 105 017 (1963), Esso.
3. Schaeffer, W. D., Dorsey, W. S. — *"Advances in Petroleum Chemistry and Refining"*, vol. 6, John Wiley and Sons, Inc., N. Y. 1962, cap. 3.
4. De Radzitsky, P., Hanotier, J. — In : Ind. Eng. Chem., Proces Design Dev. ian., 1962, p. 10—14.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.12. **Performanțe și date economice privind procedeul de extracție a *m*-xilenului**

Alternativa de operare	Cu producție de *m*-xilen	Cu izomerizarea *m*-xilenului
Alimentare C_8, t/an (20 % *o*-X, 40 % *m*-X, 20 % *p*-X și 20 % EB)	200 000	300 000
Produse :		
o-Xilen (98,5 %)	59 000	116 000
m-Xilen (99,0 %)	40 000	—
p-Xilen (99,5 %)	60 000	120 000
Etilbenzen (99,7 %)	40 000	60 000
Ușoare și grele	1 000	4 000
Investiții (mil. dolari, 1980)	22	34
Consumuri pe tona de alimentare		
Chimicale :		
— Acid fluorhidric [kg]	0,02	0,02
— Trifluorură de bor [kg]	0,06	0,06
— Diluant [kg]	...	...
Utilități :		
— Abur (produs) [t]	1,17	0,75
— Energie electrică [kWh]	80	105
— Combustibil [10^3 kcal]	2,4	2,6
— Apă de răcire [m^3]	80	105
— Frigorii [10^6 kcal]	0,25	0,4
Operatori pe schimb	6	6

5. Michaels, A. S., ș.a. — In : Ind. Eng. Chem., Proces Design Dev., ian., 1962, p. 14—25.
6. Haddon, F. W., Johnson, F. J. — in : J. Chem. Eng. Data, 9 (1, 1964, p. 158—159.
7. Porter, S. R., Johnson, F. J. — In : J. Chem. Eng. Data, 12 (3), 1967, p. 392—394.
8. Szalowski, H. .T. — Brevet S.U.A. nr. 3 414 630 (1968), Union Carbide.
9. Egan C. J., Luthy, R. V. — In : Ind. Eng. Chem., 47, 1955, p. 250.
10. Lammers, G. C. — Brevet S.U.A. nr. 3 177 265 (1965), Standard Oil.
11. Mc Key, D. L., Dale, G. H. și Tabler, D. C. — In : Chem. Eng. Progr., 62 (11), 1966, p. 104.
12. Residerio, R. J. ș.a. — In : Hydr. Proc., vol. 53, aug. 1974, p. 81—83.
13. * * * — In : Hydr. Proc., vol. 64, nov. 1985, p. 48.
14. Fickel, R. G. — "*74-th. National Meeting American Institute of Chemical Engineers, New Orleans*", 11—15 mart., 1973.
15. Eberly, P. E., Arey, W. F. — Brevet S.U.A. nr. 3 126 425 (1964) Esso.
16. * * * — In : Chem. Eng. News, 10 mart. 1963.
17. Broughton, D. B., ș.a. — In : Chem. Eng. Progr., vol. 66, wsept. 1970. p. 70—75.
18. Thornton, D. P. — In : Hydr. Proc. vol. 49, niv. 1970, p. 151—155.
19. Adams, F. H. — In : Eur. Chem. News, Large Plant Survey, 13 oct. 1972, p. 62—70.
20. Bieser, H. J., Winter, G. R. — In : Oil and Gas Journ., 73 (32), 11 aug. 1975, p. 72—76.
21. * * * — In : Eur. Chem. News, 31 oct. 1975, p. 28.
22. * * * — In : Hydr. Proc. vol. 64, nov. 1985, p. 176.
23. Amemya, T., ș.a. — In : Bul. of the Japan Petr. Institute, vol. 16 nr. 1 mai 1974, p.43—49.
24. Tsuchya, Y., ș.a. — In : Bul. of the Japan Petr. Institute, vol. 16, nr. 1, mai 1974, p. 60—66.
25. Jmori, T. — In : Eur. Chem. News. Large Plant Survey, 13 oct. 1972, p. 46—54.
26. Spence, J. A. — Brevet S.U.A. nr. 2 943 12 (1960).
27. Smolin, W. — Brevet S.U.A. nr. 3 311 670 (1967), Texaco Inc.
28. Zorn, H. — Brevet Austria nr. 251 557 (1967).
29. Ueno, T., Nakano, T. — Raport la al 8-lea Congres al Petrolului, 1971.
30. Ueno, T. — In : Bul. of the Japan Petr. Institute, vol. 12, mai 1970, p. 171—176.
31. Herrin, G. R., Martel, E. H. — "*The Southampton College of Technology, Southampton*" : 21 ian. 1971.
32. Masseling, J. J. H. — "*169 th ACS National Meeting, Philadelphia*", 6—11 apr. 1975.

Scanned with OKEN Scanner

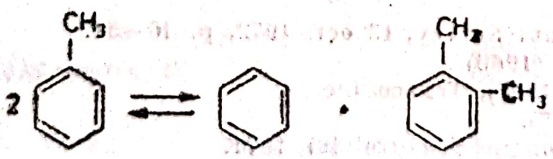
4. CONVERSIA HIDROCARBURILOR DIN SERIA BTX

Dintre hidrocarburile aromatice din seria BTX, toluenul și *m*-xilenul nu au piață de desfacere față de cantitățile ce se obțin din benzinele de reformare catalitică și piroliză. Pe de altă parte, cantitatea de benzen ce se obține, în special din concentratele aromatice de la piroliză, este insuficientă față de cererile mereu crescînde de benzen. Ca urmare s-a căutat a se converti excedentul de toluen și *m*-xilen în vederea măririi producției de benzen și sporirii cantității de izomeri *orto-* și *para-* ai xilenului. În acest scop s-au elaborat tehnici ca: disproporționare (dismutare), transalchilare, hidrodesalchilare sau izomerizare.

Cercetări recente au arătat posibilitatea obținerii *p*-xilenului prin alchilarea selectivă a toluenului în prezența zeoliților sintetici de tip fajazit (Y și Y modificat prin schimb ionic cu metale din seria lantanidelor ca: La, Ce, Pr, Nd). Cu catalizatori ZSM-5 modificat cu fosfor s-au atins selectivități de 90%, la o conversie a toluenului de peste 35%.

4.1. DISPROPORȚIONAREA ȘI TRANSALCHILAREA TOLUENULUI

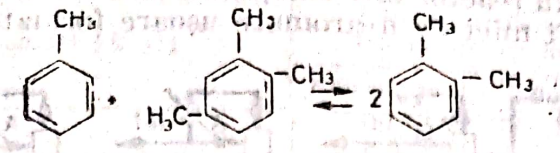
Aceste tehnici cunoscute și sub denumirea de dismutarea toluenului sînt utilizate la scară industrială relativ recent. Disproporționarea toluenului se poate realiza fie în fază de vapori, fie în fază lichidă în prezența unui catalizator de tipul Friedel-Crafts, silice-aluminiu bifuncțional sau zeoliți [1]. Din 2 moli de toluen se obține un mol de benzen și unul de xileni conform reacției:



$$\Delta H = 0{,}2 \text{ kcal/mol la } 800^\circ\text{K} \quad (4.1)$$

Făcînd bilanțul de xileni s-a constatat că în paralel cu această reacție are loc și o reacție de transalchilare a trimetilbenzenilor prezenți în can-

tități mici în alimentare conform reacției:



(4.2)

S-a căutat a se profita de această reacție introducînd în alimentare hidrocarburi aromatice C_9, ce rezultă la tratarea fracției C_8, pentru ajustarea raportului benzen/xileni. Deși prezența hidrogenului nu este teoretic necesară, pentru a limita formarea de cocs, mai ales în procedeul în fază gazoasă, se introduce hidrogen.

Alte reacții secundare ce pot avea loc sînt: hidrodesalchilarea toluenului în benzen și metan, disproporționarea trimetilbenzenilor în xileni și *1,2,4,5*-tetrametilbenzen (duren).

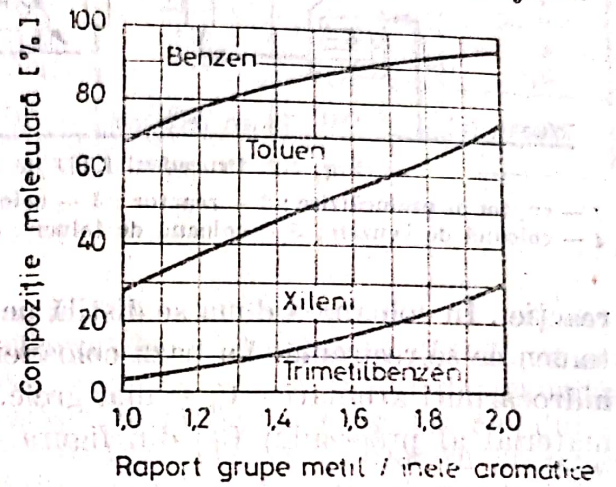


Fig. 4.1. Compoziția molară de echilibru a amestecului demetilbenzeni.

În figura 4.1 se prezintă din punct de vedere termodinamic compoziția molară de echilibru a amestecului de metilbenzeni la 477°C (750°K) în funcție de compoziția alimentării. Ceea ce variază este raportul dintre grupele metil și inelele benzenice, ca și în cazul alchilării benzenului la etilbenzen [2]. Raportul este cuprins între 1,0 în cazul toluenului și 2,0 în cazul xilenilor. Conform acestei diagrame, în cazul toluenului pur, conținutul rezidual de toluen în amestecul obținut este de 42% la echilibru. Ca urmare, conversia maximă a toluenului nu poate depăși 58% și deci este necesară recircularea unor cantități mari de toluen netransformat.

Pentru dismutarea catalitică a toluenului există în prezent un procedeu în fază lichidă și două procedee în fază gazoasă.

4.1.1. Procedeul LTD

Acest procedeu elaborat de *Mobil Chemical Co.* este cunoscut sub numele de LTD („Low Temperature Disproportionation"). Transformarea are loc în fază lichidă, în absența hidrogenului la o temperatură inițială de 260°C care se crește odată cu scăderea activității catalizatorului pînă la 315°C. Presiunea este de 45 bar. Viteza volumară este de 1,5 h^{-1}, iar viața catalizatorului de 1,5 ani. La atingerea temperaturii de 315°C se face regenerarea catalizatorului prin arderea controlată a cocsului depus.

În figura 4.2 se prezintă schema simplificată a procedeului LTD. Toluenul proaspăt și recirculat este introdus, după preîncălzire într-un

cuptor, în reactorul de disproporționare umplut cu catalizator (zeoliți denumiți AP). Efluentul din reactor este fracționat în 3 coloane. În prima se elimină pe vîrf cantități mici de nearomate ușoare formate în timpul

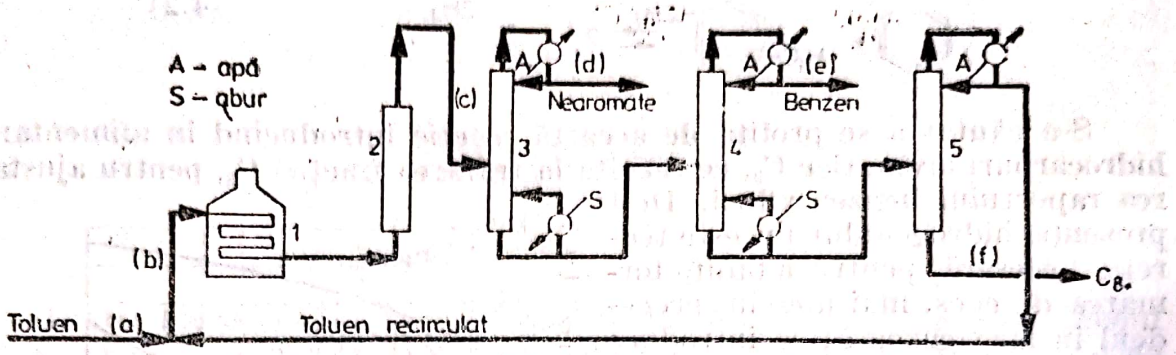


Fig. 4.2. Procedeul LTD de dismutare a toluenului :
1 — cuptor de preîncălzire ; *2* — reactor ; *3* — coloană pentru îndepărtarea nearomatelor ușoare ; *4* — coloană de benzen ; *5* — coloană de toluen ; *a*...*f* — fluxuri tehnologice.

reacției. În coloana a doua se distilă pe vîrf benzen, iar în cea de a treia — toluen ce se recirculă. La baza coloanei a doua se separă cantități mici de hidrocarburi aromatice C_8 și mai grele. În tabelul 4.1 se prezintă bilanțul material al procesului [3] din figura 4.2.

Tabelul 4.1. **Bilanțul material al procedeului LTD**

Flux	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)	(*f*)
Compoziție [% gr]						
Nearomate	—	0,1	0,2	0,2	0,1	—
Benzen	—	0,1	43,9	0,1	41,5	—
Toluen	99,7	221,8	122,1	—	—	0,1
Etilbenzen	0,1	0,1	0,3	—	—	0,2
p-Xilen	0,1	0,1	12,3	—	—	12,2
m-Xilen	0,1	0,2	27,4	—	—	27,3
o-Xilen	—	—	11,5	—	—	11,5
Trimetilbenzen	—	—	4,0	—	—	4,0
Aromate C_{9+}	—	—	0,7	—	—	0,7
Total :	100,0	222,4	222,4	0,3	41,7	56,0

Instalația poate fi operată fără sau cu recircularea trimetilbenzenului. În tabelul 4.2 se arată compoziția efluentului în cele două cazuri. În cazul cu recirculare crește cantitatea de xileni în efluent în dauna benzenului.

De asemenea, crește conversia toluenului datorită modificării compoziției de echilibru, ca urmare a schimbării raportului grupe metil/inele aromatice prin prezența trimetilbenzenului. Randamentul în hidrocarburi aromatice este de 99% mol.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.2. **Compoziția efluentului în procedeul LTD**

Componenți [% gr]	Fără recircularea trimetilbenzenului		Cu recircularea trimetilbenzenului	
	Alimentare	Efluent	Alimentare	Efluent
Nearomate	0,1	0,1	0,02	0,1
Benzen	0,1	19,7	—	19,2
Toluen	99,7	55,0	97,0	52,5
Etilbenzen	0,1	0,1	—	0,1
Xileni	0,2	23,0	—	24,0
Trimetilbenzen	—	1,8	3,0	3,6
Aromate C_{10}	—	0,3	—	0,5
Total :	100,0	100,0	100,0	100,0

4.1.2. Procedeul Tatoray

Elaborat de *Toyo Rayon Co.* (Toray) în colaborare cu *U.O.P.*, acest procedeu utilizează drept catalizator un zeolit cu un metal de tranziție numit T81. Se lucrează la temperatura de 410°C la începutul ciclului și 470°C la sfîrșit și la presiuni de 30—40 bar. Reacția are loc în prezența hidrogenului, raportul molar H_2/hidrocarburi la intrare în reactor fiind cuprins între 5/1 și 20/1, iar concentrația hidrogenului în gazul de reciclu superioară lui 70% vol. Datorită prezenței hidrogenului, depunerile de cocs pe catalizator sînt mai puțin intense. Regenerarea se face cu azot la care se adaugă oxigen (raport N_2/O_2 de 98/2). Catalizatorul este în pat fix. Viața catalizatorului depășește 2 ani. Existența grupelor etil poate avea o influență negativă asupra catalizatorului.

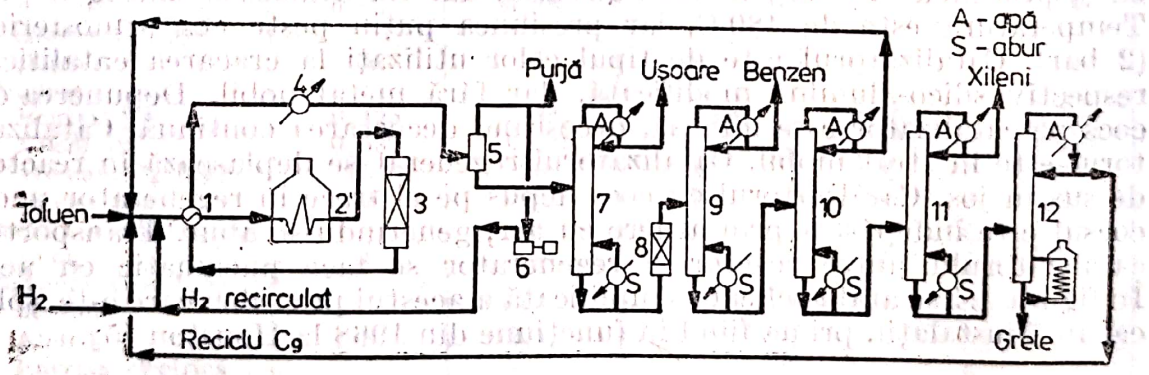


Fig. 4.3. Procedeul *Tatoray* de dismutare a toluenului :
1 — schimbător de căldură ; *2* — cuptor ; *3* — reactor ; *4* — răcitor ; *5* — vas detentă ; *6* — compresor H_2 reciclu ; *7* — coloană de stabilizare ; *8* — turn de purificare ; *9* — coloană de benzen ; *10* — coloană de toluen ; *11* — coloană de xileni ; *12* — coloană separare C_9.

În figura 4.3 se prezintă schema procedeului *Tatoray*. Toluenul proaspăt și cel recirculat plus hidrogenul de adaos și recirculat se preîncălzesc prin schimb de căldură cu efluentul, apoi se evaporă într-un cuptor. Eflu-

Scanned with OKEN Scanner

entul este răcit și apoi destins în vederea separării hidrogenului care se recirculă, după purjarea unei mici cantități. Trenul de separare cuprinde coloanele de: stabilizare, separare benzen, separare toluen și xileni. După stabilizare, produsul de reacție este adesea ori supus unui tratament cu pământ decolorant pentru îndepărtarea unor diolefine și olefine care ar putea fi prezente. Trimetilbenzenul este recirculat. Se poate adăuga și trimetilbenzen (C_9) proaspăt, mărind în acest fel cantitatea de xileni ce se obține prin transalchilare. Raportul xileni/benzen poate fi variat astfel în limite mari în funcție de compoziția alimentării. La un conținut de trimetilbenzen de 4% raportul este de 1/1 molar. Randamentul în hidrocarburi aromaetic este de90—95% mol., iar concentrația maximă de xileni în efluent este de 40% mol. la o alimentare ce conține circa 50% trimetilbenzen. Performanțele procedeului de disproporționare a toluenului în benzen și xileni cu recircularea hidrocarburilor C_{-9} este dată în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. **Performanțele procedeului Tatoray**

Fluxul	Alimentare	Efluent
Toluen	100	—
Hidrogen	0,4	—
Benzen	—	41,4
Xileni	—	56,1
C_{10}	—	1,0
Gaz rezidual	—	1,9
Total:	100,4	100,4

În acest procedeu se obține benzen de puritate 99,99% și o fracție de xileni ce conține: 23—25% *p*-xilen, 23—25% *o*-xilen, 48—54% *m*-xilen, 0,5—2% etilbenzen și $< 0{,}04\%$ nearomatice. Procedeul este utilizat într-o instalație de capacitate 70.000 t/an la *Kawasaki*.

4.1.3. Procedeul ARCO

Procedeul elaborat de *Atlantic Richfield*, numit și „xilen plus" este ca și procedeul *Tatoray* în fază gazoasă, dar nu utilizează hidrogen [4]. Temperatura este de 480°C, iar presiunea puțin peste cea atmosferică (2 bar). Catalizatorul este de tipul celor utilizați la cracarea catalitică, respectiv silico-alumină modificată, dar fără metal nobil. Depunerea de cocs pe catalizator este intensă, necesitind decocsarea continuă. Catalizatorul este în strat mobil. Catalizatorul regenerat se deplasează în reactor de sus în jos. Catalizatorul cu cocs depus pe el trece în regenerator unde cocsul este îndepărtat prin ardere cu aer, generîndu-se abur. Transportul catalizatorului între reactor și regenerator se face pneumatic cu aer. În figura 4.4 se arată schema simplificată a acestui procedeu care este aplicat în 5 instalații, prima fiind în funcțiune din 1968 la Houston [5].

4.1.4. Privire critică asupra procedeelor

Față de procedeele de hidrodesalchilare, dismutarea toluenului are avantajul că se obține concomitent benzen și xileni în raporturi ce pot fi modificate. Randamentele obținute în hidrocarburi aromatice sînt superioare, iar condițiile de operare mai blînde (temperaturi și presiuni mai scăzute). Dezavantajul este că se recirculă volume mari de toluen netrans-

Scanned with OKEN Scanner

format, iar pe de altă parte „trenul" de separare este mai complicat, ceea ce scumpește investițiile.

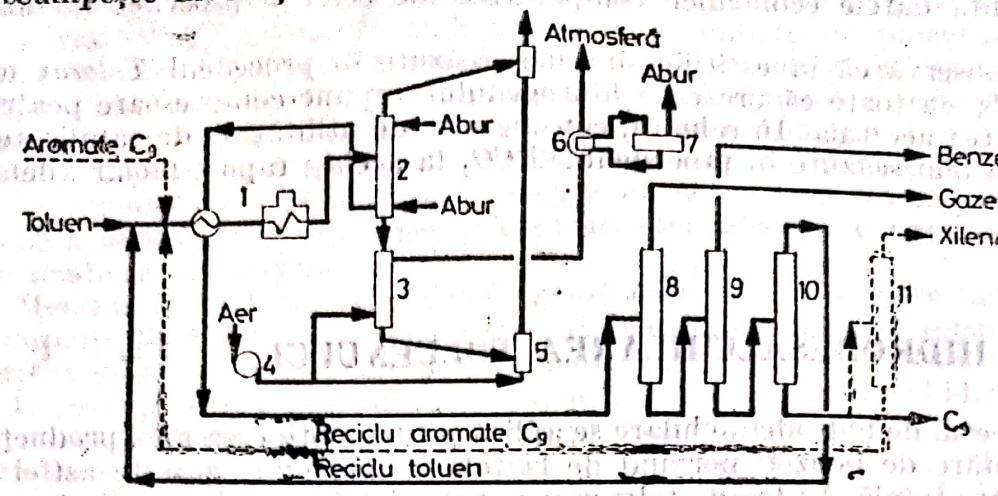


Fig. 4.4. Procedeul *ARCO* de dismutare a toluenului:
1 — cuptor de încălzire; *2* — reactor; *3* — regenerator; *4* — suflantă de aer; *5* — buncăr pentru transport pneumatic; *6* — economizor; *7* — cazan de abur; *8* — coloană de stabilizare; *9* — coloană de distilare benzen; *10* — coloană separare toluen; *11* — coloană separare xileni.

Tabelul 4.4. **Date economice comparative privind dismutarea toluenului**

Procedeu	*Tatoray*		*ARCO*		
Aromate C_9 în alimentare [% mol]	4	20	0	40	60
Capacitate [t/an] alimentare	100 000	135 000	100 000	190 000	300 000
Investiții [% față de *Tatoray*]	100	133	118	145,5	160,6
Alimentare:					
Toluen [t]	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Aromate C_9 [t]	0,05	0,33	—	0,87	1,96
Hidrogen adaos [kg]	5	5	—	—	—
Produse:					
Benzen [t]	0,425	0,345	0,390	0,225	0,250
Xileni [t]	0,587	0,940	0,530	1,520	2,550
Aromate C_9 [kg]	15	25	45	30	45
Ușoare [kg]	30	25	35	95	115
Raport xileni/benzen [mol]	1	2	1	5	7,5
Consumuri pe tona de toluen					
Abur [t]	1,5	2,1	—	—	—
Energia electrică [kWh]	120	170	70	95	125
Combustibil [10^6 kcal]	0,7	1,1	1,7	2,4	3,7
Apă de răcire [m^3]	3	4	110	180	245
Catalizator [% față de Tatoray]	100	100	50	60	80
Personal, operatori, pe schimb	2	2	2	2	2

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește tehnologiile de dismutare utilizate, în tabelul 4.4 se prezintă datele economice comparative ale celor 2 procedee în faza gazoasă.

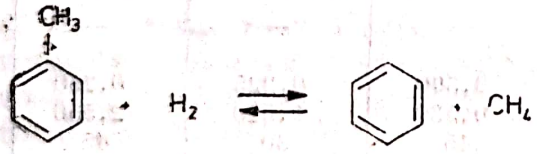
Se observă că investițiile sînt mai scăzute în procedeul *Tatoray* cu circa 18% cu toate că prezența hidrogenului impune compresoare pentru recircularea acestuia. În schimb, consumurile de utilități și de catalizator sînt ceva mai scăzute în procedeul *ARCO*, la același raport molar xileni/benzen.

4.2. HIDRODESALCHILAREA TOLUENULUI

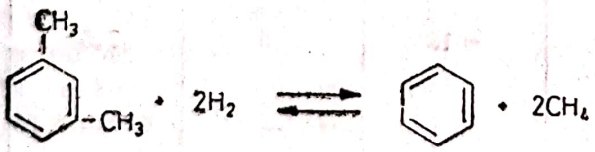
Procesul de hidrodesalchilare se aplică pentru obținerea unei producții suplimentare de benzen pornind de la toluen care nu-și găsește astfel o valorificare totală. În loc de toluen se pot desalchila xileni, numai că randamentele sînt mai scăzute, iar consumul de hidrogen mai ridicat. Un anumit interes îl prezintă desalchilarea aromatelor C_9 în xileni [6], [7]. Procesul de hidrodesalchilare poate fi aplicat și aromatelor polinucleare în special pentru obținerea naftalinei din alchilnaftaline.

Pentru obținerea benzenului s-a propus chiar utilizarea fracției C_{7+} așa cum rezultă de la reformare catalitică sau a fracției C_{5+} de la piroliză fără o îndepărtare prealabilă a nearomatelor prin extracție cu solvent. Nearomatele sînt descompuse termic în cursul procesului în hidrocarburi parafinice ușoare (în special metan), consumîndu-se însă în acest scop o cantitate mare de hidrogen. Compușii cu sulf sînt parțial transformați în H_2S. Puritatea benzenului nu este afectată. Trebuie avut însă în vedere dificultățile de preluare a unei cantități mai mari de căldură de reacție. Se economisesc în schimb costurile pentru separarea nearomatelor.

Reacția principală care are loc în cursul desalchilării este eliminarea grupelor metil, fixate pe nucleul aromatic, sub formă de metan :



$$\Delta H^0_{298} = -12 \text{ kcal/mol} \qquad (4.3)$$



$$\Delta^0_{298} = -25 \text{ kcal/mol} \qquad (4.4)$$

În paralel cu această reacție principală au loc o serie de reacții secundare cum sînt : hidrogenarea nucleului aromatic, descompunerea naftenelor și parafinelor cu formare de metan, condensarea nucleelor aromatice cu formare de aromate grele (de exemplu difenil), policondensare cu formare de cocs.

Procesul are loc la temperaturi ridicate de ordinul a 650°C și la presiuni de 50—60 bar. Din punct de vedere termodinamic presiunile ridicate

Scanned with OKEN Scanner

favorizează reacţiile de hidrogenare, care sînt catalizate de pereţii metalici ai reactorului. Această cataliză este însă inhibată de prezenţa H_2S format în cursul hidrodesalchilării. Pentru a evita creşterea excesivă a temperaturii, care ar conduce la reacţii de descompunere (cracare), se injectează în reactor o parte din alimentare rece. Din punct de vedere cinetic reacţia principală este de ordinul 1 în raport cu hidrocarbura şi 0,5 în raport cu hidrogenul. Energia de activare a reacţiei este de 45—55 kcal/mol. Prin utilizarea unui catalizator adecvat, energia de activare scade la 35 kcal/mol.

Metanul ce se formează poate fi transformat prin reformare catalitică în prezenţă de abur în gaz de sinteză, din care hidrogenul se separă prin răcire avansată sau adsorbţie pe site moleculare, acoperind astfel necesarul. În general, drept sursă de hidrogen se utilizează după caz: hidrogen de electroliză, hidrogenul disponibil de la piroliza hidrocarburilor cu o concentraţie de 75% pînă la 95% sau gaze cu 75% hidrogen de la reformare catalitică. În cazul în care concentraţia hidrogenului în gazele de la reformare nu permite menţinerea presiunii parţiale necesare a hidrogenului, în circuitul de gaz recirculat la hidrodesalchilare, se poate reduce cantitatea de metan prin supunere la temperaturi foarte scăzute („cold box").

Hidrodesalchilarea poate fi realizată termic sau catalitic [8]. De multe ori hidrodesalchilarea propriu-zisă este cuplată cu o instalaţie de pretratare a materiei prime (eliminarea diolefinelor dacă este vorba de o fracţie C_{5+} de la piroliza hidrocarburilor sau eliminarea unor compuşi cu sulf, azot, oxigen, în cazul unor distilate de cocserie). În condiţii de operare apropiate, schemele de principiu ale celor două procedee (termic sau catalitic) sînt practic identice. Alternativele tehnologice propuse diferă între ele în special prin natura alimentării (toluen, fracţie toluenică de la reformare, distilat cocsochimic, BTX etc.), tipul catalizatorului, construcţia reactorului etc.

4.2.1. Procedee catalitice

Cele mai multe tehnologii utilizează catalizatori pe bază de oxid de crom (10—15%) depus pe alumină. Temperatura de reacţie este de 550°C pînă la 650°C, iar presiunea de aproximativ 45 bar. Raportul molar H_2/hidrocarbură la intrarea în reactor este de 6/1, iar viteza volumară de 1 h^{-1}. Randamentele în benzen sînt cuprinse între 96% şi 99% la desalchilarea toluenului, iar conversia la o trecere este de 60—80%. Se obţine benzen cu puritatea de 99,9% (punct de congelare 5,5°C). Viaţa catalizatorului este de minimum 2 ani. Datorită depunerilor de cocs, la 4000—8000 ore de funcţionare catalizatorul trebuie regenerat prin arderea cocsului cu amestec de azot şi oxigen controlat. Temperatura de intrare în reactor este la început 620°C, apoi se creşte progresiv pînă la 650°C la sfîrşitul ciclului.

Principalele tehnologii de hidrodesalchilare catalitică sînt date în continuare.

a) **Tehnologia Detol** elaborată de *Houdry Process and Chemicals* [10], [11], [12] se utilizează pentru desalchilarea toluenului. Se pot trata economic fracţii conţinînd peste 70% aromate. Dacă hidrogenul este obţinut

Scanned with OKEN Scanner

la un preț scăzut, conținutul în aromate poate fi scăzut la 40%. Se obțin randamente de 98% mol., la o puritate a benzenului de 99,95%.

În figura 4.5 se prezintă schema simplificată a tehnologiei *Detol*. Hidrogenul proaspăt și cel recirculat se amestecă cu alimentarea consti-

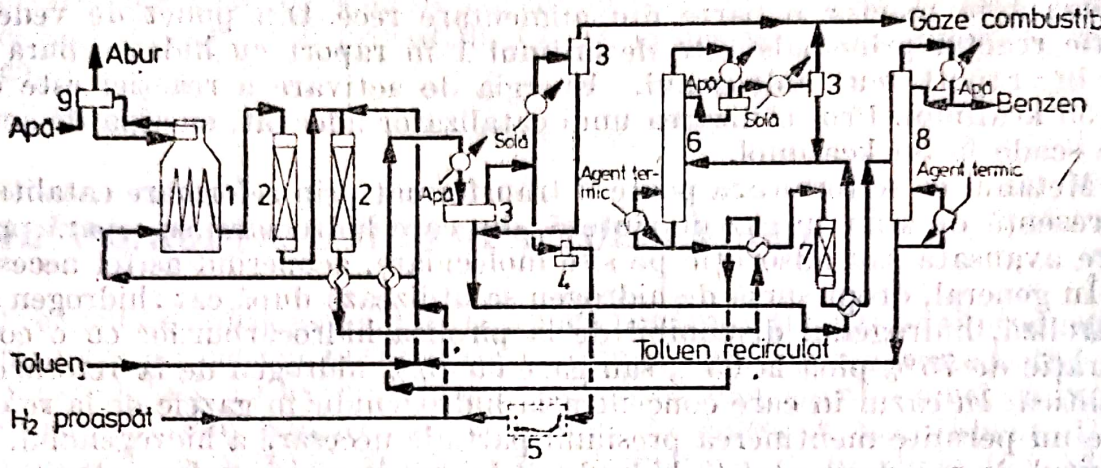


Fig. 4.5. Instalația pentru dezalchilarea toluenului (*Detol*) :)

1 — cuptor de încălzire ; *2* — reactor de dezalchilare ; *3* — separator de faze ; *4* — compresor gaz reciclu ; *5* — unitate de purificare a gazului reciclu ; *6* — coloană de stabilizare ; *7* — turn cu pămînt decolorant ; *8* — coloană de benzen ; *9* — generator abur.

tuită din toluen proaspăt și recirculat. Amestecul este preîncălzit prin schimb de căldură cu efluentul din reactor, încălzit într-un cuptor pînă la temperatura necesară amorsării reacției, după care intră în cele 2 reactoare în serie.

Reacția principală este hidrodesalchilarea toluenului la benzen. Concomitent au loc reacții de hidrodesulfurare a compușilor cu sulf din alimentare, cu formare de H_2S și cracarea eventualelor hidrocarburi parafinice conținute în alimentare, care sînt transformate în butan și mai ușoare. Ca reacții secundare au loc : hidrogenarea inelului aromatic la ciclohexan, condensarea inelelor aromatice cu formare de rezidii grele ce conțin difenil, dibenzen, fluoren, antracen și formarea unor mici cantități de cocs ce se depune pe catalizator. Depunerea de cocs crește de la intrare la ieșire ca urmare a creșterii temperaturii și scăderii presiunii parțiale a hidrogenului prin consumarea lui. De aceea raportul H_2/aromate este reglat la ieșirea din reactorul al doilea. Depunerile de cocs dezactivează catalizatorul fiind necesară regenerarea lui cu un gaz inert și cu cantități controlate de aer.

Pentru a controla exotermicitatea reacției, între cele 2 reactoare se injectează toluen lichid. Creșterea de temperatură nu trebuie să fie mai mare de 50—70°C. Efluentul din reactoare, după efectuarea schimbului de căldură cu alimentarea, cu fluxul care se trimite la turnurile cu pămînt decolorant și cu alte fluxuri, este răcit în final cu apă și intră în vasul separator unde are loc separarea gazului bogat în hidrogen, care se recirculă în reactor. O parte din gaze se purjează pentru a evita acumularea metanului. În vederea eliminării unor pierderi prea mari de hidrogen cu purja, din gazul recirculat se poate îndepărta metanul prin separare la temperaturi scăzute, mărind astfel concentrația hidrogenului. Dacă alimentarea conține mai mult de 300 ppm compuși cu sulf, este necesară

Scanned with OKEN Scanner

și îndepărtarea H_2S format în reactor prin spălare alcalină, întrucît compușii cu sulf otrăvesc catalizatorul și conduc la coroziune.

Produsul lichid din separator este trimis într-o coloană de stabilizare pentru îndepărtarea componenților ușori, apoi într-o coloană de separare a toluenului. Benzenul ce se obține ca produs de vîrf al coloanei este supus unui tratament cu pămînt decolorant pentru eliminarea olefinelor care polimerizează și se adsorb. Toluenul neconvertit împreună cu alchilaromate mai grele, de la baza coloanei, se recirculă în alimentare.

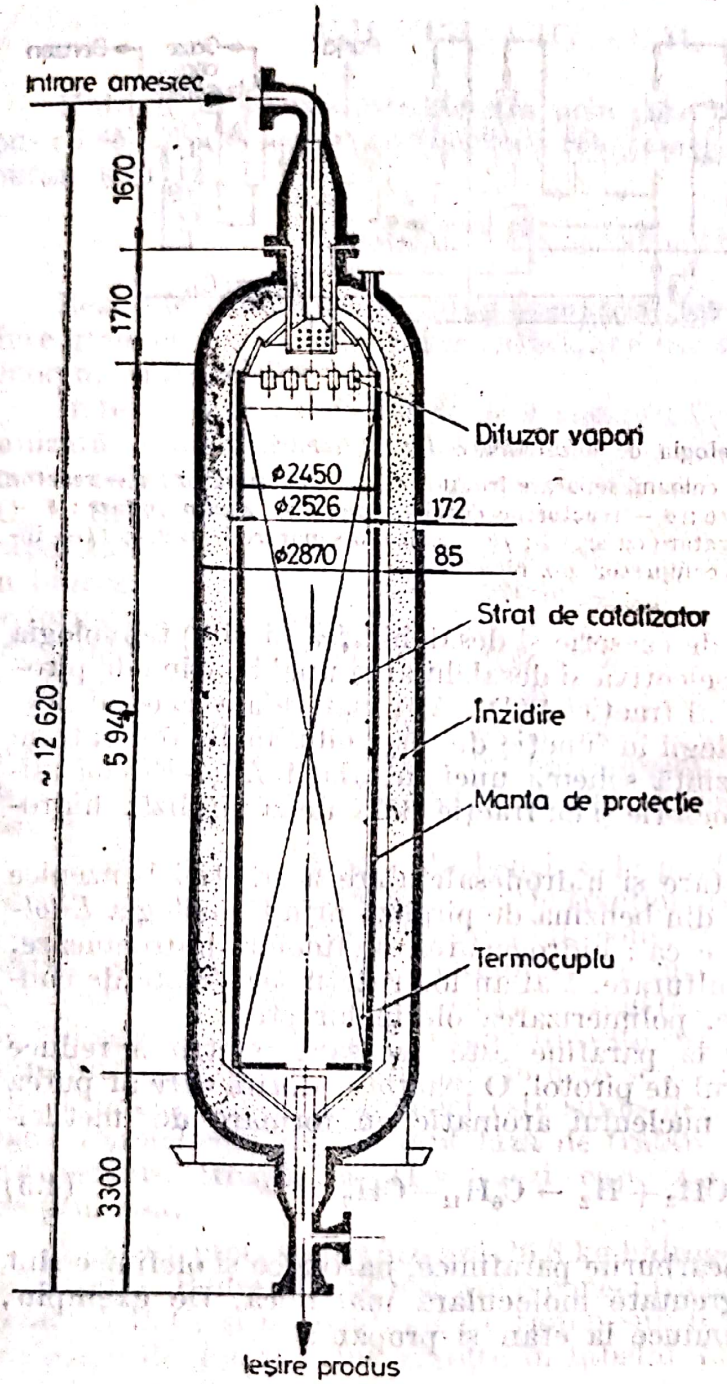


Fig. 4.6. Reactor pentru dezalchilarea toluenului.

Față de această schemă clasică în unele alternative percolarea cu pămînt decolorant se face înainte de intrarea alimentării în reactor. În alte alternative, din coloana de stabilizare se prelevă o priză laterală ce conține azeotrop benzen-parafine, care se recirculă în reactor.

Reactoarele de hidrodesalchilare trebuie să îndeplinească următoarele condiții severe : a) să reziste la presiunile ridicate de lucru, b) să preia șocuri termice și c) să nu permită difuzia hidrogenului prin pereții metalici. În acest scop, reactoarele sînt formate din mai multe straturi. La exterior un corp cilindric confecționat din oțel cu 1 1/4 Cr și 1/2 Mo, căptușit cu oțel inoxidabil, capabil să reziste la presiunea interioară și temperaturi de 200°C. Urmează apoi o căptușeală interioară din cărămidă refractară rezistentă la temperaturi de pînă la 700°C și putînd prelua șocuri termice. Al 3-lea strat este o manta interioară din oțel inoxidabil pentru protecția mecanică a căptușelii de cărămidă. În figura 4.6 este arătat un asemenea reactor de hidrodesalchilare a toluenului.

Scanned with OKEN Scanner

Această tehnologie este utilizată în peste 12 instalații.

b) **Tehnologia Litol, Pyrotol.** *Houdry* a elaborat încă două variante ale tehnologiei de desalchilare care pot trata diferite alchilaromate și anume : 1) tehnologia *Litol* care reprezintă o purificare prin hidrogenare

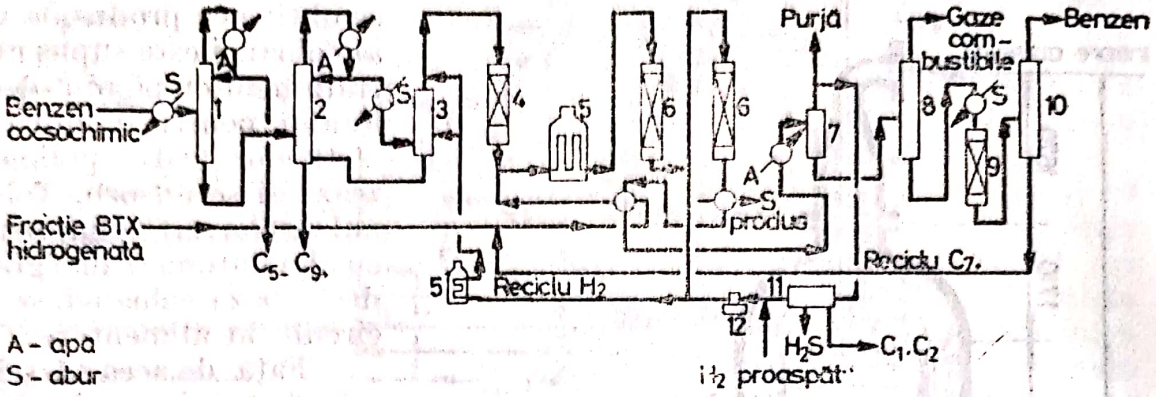


Fig. 4.7. Tehnologia de dezalchilare *Litol-Pirotol* :

1 — coloană separare fracție C_8 ; *2* — coloană separare fracție C_{9+} ; *3* — evaporator ; *4* — reactor de pretratare ; *5* — cuptor de încălzire ; *6* — reactor de dezalchilare ; *7* — separator faze ; *8* — coloană de stabilizare ; *9* — reactor tratare cu argilă ; *10* — coloană separare benzen ; *11* — instalație de concentrare a H_2 ; *12* — compresor gaz reciclu.

selectivă a fracției benzenice de cocserie și desalchilarea ei și 2) tehnologia *Pyrotol* pentru hidrogenarea selectivă și desalchilarea unei benzine de piroliză din domeniul de fierbere al fracției BTX. Alternative ale acestui proces combină cele două tehnologii în funcție de disponibilitățile de materie primă. În figura 4.7 se prezintă schema unei instalații *Litol-Pirotol* alimentată cu distilat ușor de cocserie și cu fracție BTX de la piroliză, hidrogenată însă în prealabil.

În procesul de hidrotratare și hidrodesalchilare a fracției benzenice de cocserie și a fracției BTX din benzina de piroliză prin tehnologia *Litol-Pirotol* au loc reacții primare ca : hidrogenarea olefinelor, hidrocracare, hidrodesalchilare și hidrodesulfurare. Mai au loc reacții secundare de condensare a inelelor aromatice, polimerizarea olefinelor etc.

Hidrogenarea olefinelor la parafine este necesară pentru a reduce depunerile de cocs în reactorul de pirotol. O reacție nedorită care ar putea avea loc este hidrogenarea nucleului aromatic cu formare de metilciclohexan :

$$C_6H_5-CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_{11}-CH_3 \qquad (4.5)$$

Prin hidrocracare, hidrocarburile parafinice, naftenice și olefinice sînt convertite în compuși cu greutate moleculară mai mică. De exemplu, hidrocracarea heptanului conduce la etan și propan :

$$C_7H_{16} + H_2 \rightarrow 2\,C_2H_6 + C_3H_8 \qquad (4.6)$$

Hidrodesalchilarea alchilaromatelor conduce la benzen și metan sau alte gaze ușoare. Conversia este funcție de activitatea catalizatorului, temperatura de lucru și timpul de staționare în reactor. În cazul xilenilor

se înlătură prima dată o grupă metil obținîndu-se toluen, care apoi este hidrodesalchilat la benzen :

$$C_6H_4(CH_3)_2 + H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_4 \quad (4.7)$$

$$C_6H_5-CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5 + CH_4 \quad (4.8)$$

Hidrodesulfurarea este reacția prin care tiofenul — principalul compus cu sulf din benzinul cocsochimic reacționează cu hidrogenul producînd butan și H_2S :

$$C_4H_4S + 4\,H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S \quad (4.9)$$

Reacțiile secundare de condensare a inelelor benzenice conduc la produse grele ce conțin difenil (ca principal constituient), alături de dibenzil, fluoren, antracen.

În tehnologia *Litol*, fracția de benzen cocsochimic este mai întîi depentanizată eliminîndu-se pe vîrf fracția C_5 și sulfura de carbon, după care, într-o coloană de prefracționare sub vid, se îndepărtează fracțiile grele (C_{9+}). În vederea hidrogenării olefinelor prezente, fracția benzen că este vaporizată, iar vaporii se supraîncălzesc pe seama gazului de reciclu bogat în hidrogen care este încălzit într-un cuptor. În evaporatorul de benzen se formează mici cantități de polimeri, care se recirculă la coloana de prefracționare și se elimină cu fracțiile grele din baza coloanei. Hidrogenarea olefinelor are loc într-un reactor preliminar, de tip adiabatic, la temperatura de circa 250°C și 60 bar. După un asemenea tratament, fracția benzenică de cocserie este supusă hidrodesalchilării. Tehnologia *Litol* combină deci faza de tratare a fracției benzenice de cocserie cu faza de desalchilare propriu-zisă.

În tehnologia *Pyrotol* din benzina de piroliză se îndepărtează părțile ușoare (C_{5-}) și părțile grele (C_{9+}) prin fracționare. Fracția C_6-C_8 este vaporizată apoi în prezența hidrogenului, constituienții cu punct de fierbere ridicat (de fapt polimeri) recirculîndu-se în coloana de prefracționare ca și în cazul tehnologiei Litol. După adăugarea unei cantități suplimentare de hidrogen, distilatul din evaporator este supus unei operații de hidrogenare într-un reactor preliminar, în care se hidrogenează olefinele și stirenul. Produsul astfel hidrogenat este supus desalchilării [11], [12]. Tehnologia *Pyrotol* combină de fapt faza de tratare a benzinei de piroliză prin hidrogenare treapta a II-a (vezi cap. 1.4.2) cu faza de desalchilare propriu-zisă.

În acest proces se utilizează 26,8 kg hidrogen proaspăt pe t de benzină de piroliză. Benzenul obținut are o concentrație de 99,92% (punct de congelare 5,45°C) și un conținut de tiofen sub 0,5 ppm. Performanțele unei instalații de *Pyrotol* sînt arătate în tabelul 4.5.

Această tehnologie în forma ei simplă sau combinată cu *Litol* este utilizată într-un număr de peste 7 instalații. Tehnologia *Litol* este și ea folosită în mai mult de 8 instalații [15].

După pretratarea materiilor prime, alimentarea împreună cu reciclul de C_{7+} se amestecă cu hidrogenul proaspăt și recirculat și este vaporizată

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.5. **Performanțele tehnologiei Pyrotol [% gr]**

Constituient	Materia primă-benzina de piroliză	Fracția tratată ce intră la desalchilare	Benzen produs
Fracție C_5	7,1	0,2	—
Benzen	48,3	54,3	99,92
Ciclohexan	2,4	2,7	—
Toluen	16,2	18,5	0,08
Alte hidrocarburi C_7	8,7	9,8	—
Etilbenzen	1,8	2,0	—
Xileni	9,2	10,1	—
Alte hidrocarburi C_8	2,0	0,3	—
Fracția 150—217°C	3,4	0,1	—
Fracția peste 217°C_8	0,9	—	—
Total:	100,0	100,0	100,0
kg/kg benzină de piroliză	1,0	0,88	0,68

și încălzită pînă la 560—580°C, temperatură cu care intră în primul reactor. Aici au loc în special reacții de conversie a compușilor cu sulf la H_2S și hidrocracare a nearomatelor. Într-o măsură mai mică au loc și reacții de desalchilare. Reactorul este de tip cameră, adiabatic, căldura de reacție fiind preluată prin încălzirea efluentului la ieșire pînă la 600—640°C. Înainte de a fi introdus în cel de al 2-lea reactor, în efluent se introduce un flux rece de gaz de reciclu. Reacția de hidrodesalchilare are loc practic integral în reactorul al 2-lea, tot de tip adiabatic. Căldura efluentului la ieșirea din cel de al 2-lea reactor este folosită pentru generarea de abur, evaporarea amestecului de alimentare și în alte scopuri. După răcirea finală cu apă amestecul este destins într-un vas separator unde se separă gazul bogat în hidrogen ce intră în unitatea de purificare. Lichidul din vasul separator împreună cu aromatele recuperate de la unitatea de purificare a hidrogenului este stabilizat în vederea îndepărtării componenților mai ușori decît benzenul ce se utilizează drept combustibil. Benzenul brut de la baza coloanei de stabilizare este supus unui tratament cu argilă activă pentru eliminarea olefinelor care polimerizează și sînt adsorbite pe centrii activi ai argilei, desactivînd-o în timp. Apoi benzenul este purificat într-o coloană la baza căreia rezultă fracția C_{7+} care se recirculă în alimentare.

c) **Alte tehnologii de desalchilare.** Tehnologia *Hydeal* elaborată de *U.O.P.* împreună cu *Ashland* este asemănătoare ca schemă cu tehnologia *Houdry*. [13], [14]. Se pot utiliza diverse alimentări cum ar fi : fracție de la reformare catalitică conținînd 20% nearomate, benzină de piroliză hidrogenată în prealabil sau toluen. În cazul toluenului randamentul în benzen este de aproximativ 99%. Față de toluenul convertit se obțin 1,5% xileni și hidrocarburi aromatice superioare. Această tehnologie este aplicată într-un număr de peste 24 de instalații [15].

Tehnologia *Bextol* elaborată de *Shell* [16], [17], se diferențiază de celelalte tehnologii prin faptul că separarea se face în 2 etape la pre-

Scanned with OKEN Scanner

siune înaltă și la presiune joasă. O parte din lichidul de la separatorul de joasă presiune este recirculat în cel de înaltă presiune pentru spălarea hidrocarburilor gazoase din circuitul de hidrogen. Față de toluenul transformat, se formează circa 1% aromate grele.

Tehnologia *B.A.S.F.* este puțin diferită de celelalte tehnologii [11]. Produsul desalchilat, după răcire, este hidrogenat selectiv într-un reactor

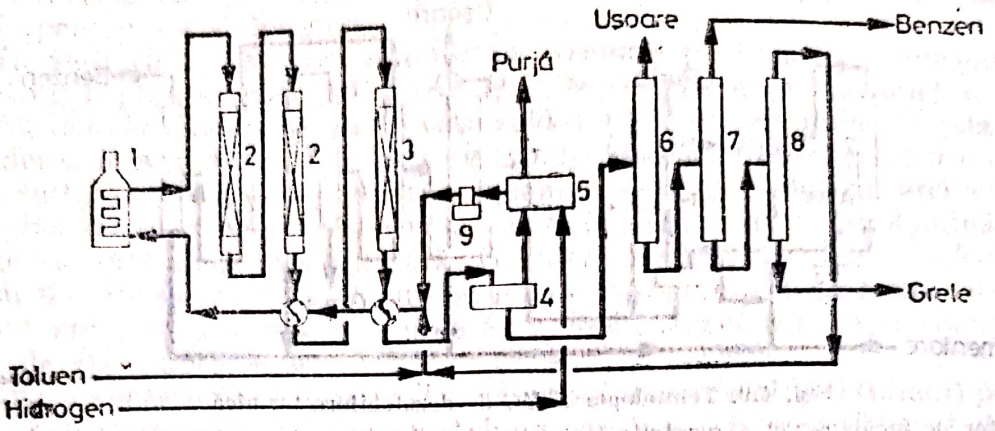


Fig. 4.8. Tehnologia de dezalchilare *BASF*:
1 — cuptor de încălzire; *2* — reactor de dezalchilare; *3* — reactor hidrogenare; *4* — separator de faze; *5* — instalație de concentrare a H_2; *6* — coloană de stabilizare; *7* — coloană de benzen; *8* — coloană de toluen; *9* — compresor de H_2 reciclu.

suplimentar pentru îndepărtarea urmelor de nesaturate. În acest fel, nu mai este necesară purificarea produsului cu pămînt decolorant. Aromatele superioare grele pot fi scoase din instalație sau recirculate. Cantitatea de difenil reprezintă circa 1% față de toluenul transformat. O schemă simplificată a acestei tehnologii folosită într-o singură instalație este arătată în figura 4.8.

Alte tehnologii de desalchilare toluen sînt *Unidak* elaborată de *Union Oil*, care operează la 565—595°C și 35—70 bar cu selectivități de 95% utilizînd drept catalizator metale pe zeolit și *SNAM* folosind Cr—Mo pe alumină la temperatura de 500—600°C și 1—100 bar cu selectivități mai mari de 95%.

4.2.2. Procedee termice

În procedeele termice temperatura de reacție este de 620°C pînă la 750°C (ceva mai ridicată decît în procesele catalitice), iar presiunea de 45—50 bar. Raportul molar H_2/toluen este de circa 4/1, iar conversia toluenului la o trecere — 75%. Încărcarea este de 0,4—0,9 vol. toluen/vol. reactor. Randamentele în benzen sînt de 96—99% la o puritate a benzenului de 99,9% (temperatura de congelare 5,5°C). Hidrogenul recirculat trebuie să aibă o concentrație minimă de 60% vol.

Aceste procedee pot fi utilizate și pentru desalchilarea unor fracții conținînd pînă la 35% nearomate dacă se dispune de hidrogen în cantități suficiente. În cazul folosirii benzinei de piroliză este necesară o pretratare

catalitică pentru hidrogenarea olefinelor. Dintre tehnologiile aplicate se pot cita:

a) **Tehnologia H D A** („Hydro Dealkylation"), elaborată de *Atlantic Richfield Co.* [18], [19], a fost aplicată într-un număr de peste 15 instalații, dintre care una utilizînd benzină de piroliză. Pentru uniformizarea temperaturii în reactor se injectează gaz de răcire la 6 nivele. Ca o particularitate a acestei tehnologii, se recirculă în alimentare nu numai toluen, ci și aromatele superioare (difenil, metil-difenil) care se formează în reactor și reprezintă 2—3% în efluent. Ele nu se acumulează, întrucît, în reactor, sînt descompuse în benzen.

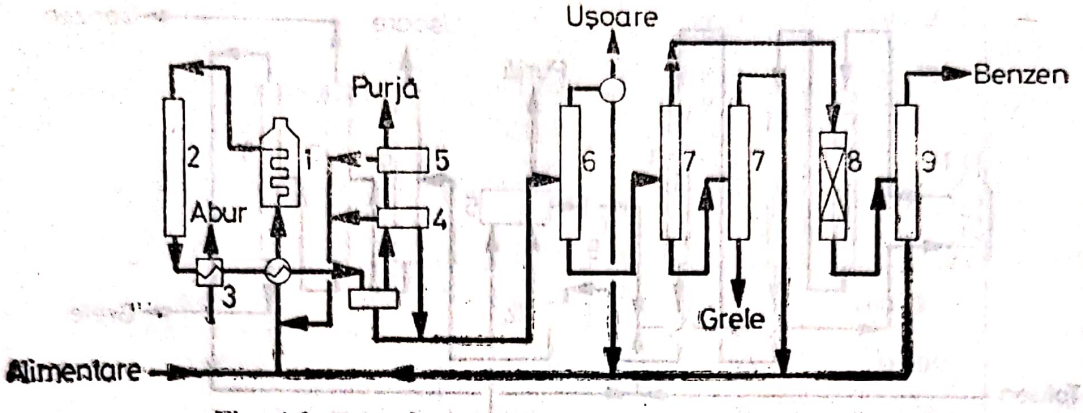


Fig. 4.9. Tehnologia *MHC* de dezalchilare termică:
1 — cuptor de încălzire; *2* — reactor; *3* — generator de abur; *4* — recuperare aromate; *5* — separare H_2; *6* — coloană de fracționare; *7* — coloană distilare sub vid; *8* — turn tratare cu dămînt decolorant; *9* — coloană purificare benzen.

b) **Tehnologia T H D** („Thermal Hydro Dealkylation) elaborată de *Gulf Oil* este asemănătoare cu *HDA*. Ea a fost aplicată într-un număr de peste 8 unități.

c) **Tehnologia M H C** („Mitsubishi Hydrocracking") prezintă unele particularități în ceea ce privește construcția reactorului [20]. Căldura degajată din reacție este folosită pentru generare de abur de 40 bar într-un cazan recuperator la ieșirea efluentului din reactor. Nu se efectuează răcire în reactor prin injecție de toluen sau adăugare de inert. Produsele cu punct de fierbere ridicat după prima fracționare sînt distilate sub vacuum și recirculate la reacție. Rezidiul, în cantitate de circa 1% față de toluenul transformat, se scoate din instalație.

Tabelul 4.6. **Condiții de operare în procedee de hidrodesalchilare termică**

Tehnologia	Temperatură [°C]	Presiune [bar]	Selectivitate, [%]
Sun Oil	600—980	3,5—170	...
Standard Oil	620—705	42— 63	...
Monsanto	540—760	...	93
Phillips	600—820	28— 70	96

În figura 4.9 se prezintă o schemă simplificată a acestei tehnologii aplicată într-un număr de 3 instalații folosind benzină de piroliză ca materie primă.

d) **Alte tehnologii de desalchilare termică** sînt cele propuse de *Sun Oil*, *Standard Oil*, *Monsanto*, *Phillips Petroleum*. În tabelul 4.6 se prezintă condițiile de operare ale acestor tehnologii.

Scanned with OKEN Scanner

4.2.3. Purificarea hidrogenului

Gazul bogat în hidrogen de la separatorul de faze conține (vol): 60—70% hidrogen, 20—25% metan, 8—10% C_2 și urme de benzen, toluen. El mai conține H_2S (0,1—0,2%) format în reactorul de hidrodesulfurare în cazul utilizării fracției benzenice cocsochimice ca materie primă pentru desalchilare.

În vederea recirculării gazelor ele trebuie purificate și concentrate în hidrogen pînă la min. 90% vol. H_2. După separarea mecanică a fracțiunilor lichide antrenate, gazul este spălat cu soluții de monoetanolamină în vederea îndepărtării H_2S, care se trimite la *soba Clauss* pentru recuperarea sulfului. Înainte de a părăsi coloana, el este spălat cu apă pentru a elimina monoetanolamina antrenată. Soluția de monoetanolamină este regenerată într-o coloană separată. Hidrocarburile lichide ce se colectează în blazul coloanei de spălare sînt evacuate continuu. Hidrogenul sulfurat obținut are o concentrație de circa 85% mol., restul fiind apă, benzen și urme de H_2, meta, etan.

În continuare gazul este spălat cu un solvent (de obicei toluen) pentru îndepărtarea urmelor de benzen, toluen conținute în gaz și uscat de apă pe site moleculare. Astfel uscat, gazul este răcit în trepte pînă la circa 10°C cu produsele ce se separă în „cold-box" și apoi cu solă. Separarea metanului și a fracției C_{2+} din gaze se realizează prin răcire în răcitoare de tip multiflux cu plăci din aluminiu montate într-o cutie rece („cold-box") și izolate împreună cu separatoarele aferente și conductele de legătură.

Răcirea fluxului de gaze pînă la temperatura de —150°C, necesară separării hidrogenului de metan la presiunea de 55 at (presiune cu care vin gazele din separatorul de faze) se realizează prin evaporarea fracțiunii lichefiate C_1 și C_2 din separatoare și prin destinderea fracțiunii gazoase din aceste separatoare de la 55 bar pînă la o presiune aproape de cea atmosferică (efect Joule-Thomson). Metanul și etanul sînt comprimate apoi la presiunea necesară rețelei de combustibil sau cerută de consumatori (fig. 4.10).

Randamentul de recuperare a hidrogenului este de min. 95%. Se obține hidrogen purificat cu concentrație de min. 90% vol., cu conținut

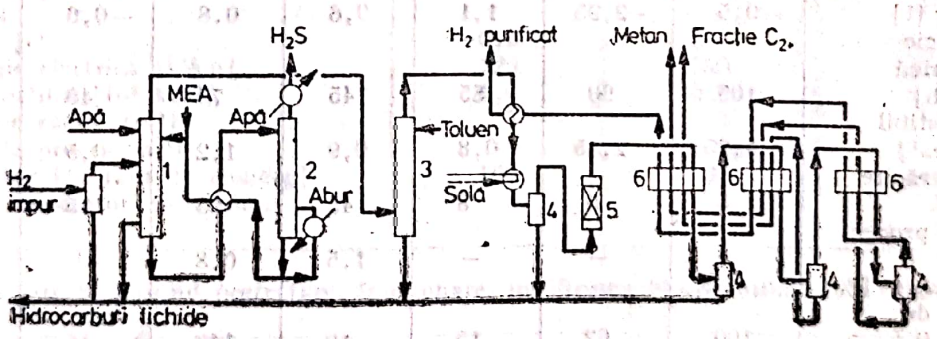


Fig. 4.10. Unitate de purificare a hidrogenului:
1 — coloană de spălare cu MEA; *2* — coloană regenerare MEA; *3* — coloană cu toluen; *4* — separator de faze; *5* — uscător; *6* — schimbătoare de căldură cu plăci.

d: H_2S de max. 1 ppm, metan de concentrație 85% vol. și o fracție de C_{2+} conținînd aprox. 70% etan.

4.2.4. Privire critică asupra procedeelor

Din punct de vedere teoretic procedeele catalitice ar trebui să permită operarea în condiţii mai puţin severe, să realizeze conversii mai mari la o trecere şi selectivităţi mai ridicate (97—98% faţă de 95—96%). Aceste avantaje ar trebui să se traducă în costuri de investiţii şi operare mai scăzute. În realitate, procedeele termice şi catalitice au condiţii de operare şi performanţe sensibil egale. Unele avantaje ale procedeelor catalitice sînt contrabalansate de costurile cu încărcătura iniţială de catalizator şi cu consumul permanent, precum şi de diminuarea producţiei pentru regenerarea catalizatorului. În tabelul 4.7 se prezintă datele economice comparative privind diferite procedee de desalchilare a toluenului (xilenilor) [21].

Tabelul 4.7. **Date economice comparative privind hidrodesalchilarea toluenului prin diferite tehnologii. Capacitate : 100 000 t/an benzen**

Procedeul	Catalitic		Termic				
Tehnologia	*U.O.P.*	*Houdry*	*HRI*	*Mitsubishi*		*Gulf*	
0	1	2	3	4	5	6	7
Investiţii [% faţă de *U.O.P.*]	100[1]	102,5[1]	105[1]	106[1]	191[1]	100[2]	105[2]
Consumuri pe tonă benzen							
Materii prime :							
Toluen [t]	1,198	1,185	1,209	1,194	0,853	1,237	0,716
Xileni [t]	—	—	—	—	—	—	0,610
Aromate C_9 [t]	—	—	—	—	0,507	—	—
Hidrogen [kg]	27	35	26	34	58	35	40
Gaze cu H_2 [kg]	255	360	250	360	300	360	380
Subproduse :							
Gaz rezidual [kg]	470	540	460	545	620	540	580
Utilităţi :							
Abur [t]	−0,5	−2,25	1,1	0,6	0,8	−0,6	−0,7
Energie electrică [kWh]	105	90	85	145	70	40	60
Combustibil [10^6 kcal]	1,25	2,15	0,8	0,9	1,2	0,5	1,0
Apă de răcire [m^3]	5	5	8	45	15	15	15
Apă de proces [m^3]	—	—	—	1,5	0,8	—	—
Catalizator [% faţă de *U.O.P.*]	100	62	15	19	143	15	19
Personal, operatori pe schimb	2	2	2	2	2	2	2

[1] Investiţiile includ distilarea benzenului, purificarea cu pămînt decolorant şi purificarea criogenică a hidrogenului.
[2] Fără purificarea hidrogenului.

Scanned with OKEN Scanner

Datele variază mult în funcție de compoziția alimentării (toluen sau amestec cu xileni și aromate C_9) și de concentrația gazelor bogate în hidrogen. Consumul mare de hidrogen în coloanele 5 și 7 se datorește prezenței în alimentare a aromatelor C_9, respectiv a xilenilor. Din același motiv, cantitatea de gaz rezidual este mai mare. Diferențele în consumurile de utilități se datoresc modului în care este utilizată energia.

În tabelul 4.8 se prezintă datele economice comparative privind desalchilarea benzinei de piroliză [21]. Și aici datele variază cu compoziția ali-

Tabelul 4.8. **Date economice comparative privind desalchilarea benzinei de piroliză prin diferite tehnologii. Capacitate 100 000 t/an benzen.**

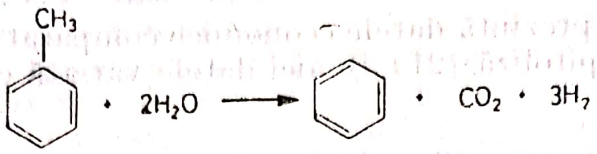
Procedeul	*Pyrolol* (*Houdry*)	*HDA* (*Atlantic Richfield*)	*MHC* (*Mitsubishi*)
0	1	2	3
Investiții [% față de *Houdry*]	100[1]	106[1]	103[1]
Compoziția alimentării, [% gr]			
C_{5-}	9	—	12
Nearomate C_6-C_8	20	11	21
Benzen	32	19	27
Toluen	15	51	18
Aromate C_8	14	—	14
Aromate C_{9+}	18	19	6
Nearonate C_{9+}	2	—	2
Total:	100	100	100
Consumuri pe tona benzen			
Materii prime			
Benzină [t]	1,86	1,36	1,95
Hidrogen [kg]	75	55	60
Gaze cu H_2 [kg]	150	305	125
Subproduse:			
Gaz combustibil [kg]	650	625	625
Ușoare (C_{5-}) [kg]	190	30	165
Grele (C_{9+}) [kg]	165	10	280
Utilități:			
Abur [t]	−0,3	—	−0,5
Energie electrică [kWh]	125	110	110
Combustibil [10^6 kcal]	1,0	0,5	1,1
Apă de răcire [m^3]	5	3	30
Apă de proces [m^3]	—	0,4	0,1
Catalizator [% față de *Houdry*]	100	33	50
Personal, operatori pe schimb	3	3	3

[1] Investițiile cuprind pretratare, fracționare, purificarea hidrogenului și benzenului.

mentării. Consumurile mai mari de benzină în coloanele 1 și 3 se datoresc prezenței în cantități mai mari a nearomatelor. Din aceeași cauză și consumul de hidrogen este relativ ridicat față de coloana 2 unde benzina conține mult toluen.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeele de desalchilare sînt mari consumatoare de hidrogen, care nu este întotdeauna disponibil în cantităţi mari. De aceea s-au întreprins cercetări privind înlocuirea lui cu vapori de apă. În prezenţa unui catalizator din metale nobile pe suport de alumină, la temperaturi de 500—550°C şi presiuni de 10—15 bar ar avea loc reacţia principală :



(4.10)

În paralel cu CO_2 şi hidrogen se mai formează la echilibru şi oxid de carbon. Un procedeu bazat pe această reacţie nu a fost însă comercializat.

Procedeele de hidrodesalchilare pot fi adaptate şi pentru obţinerea de xileni sau naftalină plecînd de la fracţiuni mai grele. Astfel, există deja mai multe procedee specifice de producere a naftalinei, unele catalitice după tehnologia *Hydeal* (*U.O.P.*) şi *Unidak* (*Union Oil*) şi altele termice *Standard Oil*).

4.2.5. Variabile de proces

Parametrii care influenţează procesul de hidrodesalchilare sînt compoziţia alimentării, temperatura, presiunea, viteza volumetrică, concentraţia hidrogenului şi raportul H_2/aromate, starea catalizatorului.

Stabilizarea condiţiilor de reacţie printr-o reglare automată riguroasă a procesului este de mare importanţă. Viteze variabile de reacţie conduc la variaţii ale gradului de conversie a toluenului şi deci la creşterea raportului de recirculare a toluenului. Un raport de recirculare mai mare conduce la scăderea capacităţii instalaţiei şi la costuri de utilităţi mai ridicate pe unitatea de benzen produsă [25].

Compoziţia alimentării. Variaţii în compoziţia alimentării pot conduce la mici perturbaţii în funcţionarea instalaţiei. Astfel, creşterea conţinutului de aromate poate provoca depuneri de cocs pe catalizator ca urmare a scăderii raportului H_2/aromate. Creşterea conţinutului de olefine în alimentare produce scăderea activităţii catalizatorului datorită polimerizării acestora pe centrii activi ai catalizatorului. În cazul în care alimentarea conţine în mod normal olefine, hidrogenarea lor la parafine în reactorul de pretratare trebuie să fie eficientă.

Temperatura este un parametru important al reacţiei. Temperatura normală la intrarea în primul reactor este de 560°C, iar de ieşire 620—630°C. După un timp de funcţionare, datorită scăderii activităţii catalizatorului, temperatura de ieşire se creşte uşor pînă la max. 640°C. Temperaturi inferioare a 610°C conduc la creşterea conţinutului de ciclohexan în efluentul ce iese din reactor şi la scăderea punctului de congelare a benzenului. Creşterea temperaturii peste condiţiile normale măreşte conversia toluenului cu creşterea corespunzătoare a căldurii de reacţie şi a temperaturii masei de catalizator. Ca urmare se reduce selectivitatea procesului, se măreşte progresiv formarea de rezidii grele şi depunerea de cocs pe catalizator. O

Scanned with OKEN Scanner

creştere a temperaturii la intrare în primul reactor necesită o creştere a cantităţii de produs rece („quench") ce se introduce în reactor, cu micşorarea corespunzătoare a debitului, astfel încît alimentarea să rămînă constantă.

Presiunea. În condiţii normale de lucru presiunea la ieşirea din reactorul al 2-lea trebuie să fie de 59,8—60,0 bar. Ea este reglată de regulatorul de presiune din separatorul de faze. Pierderea de presiune maximă este de 2 kg/cm² în ambele reactoare. În mod normal ea este mai mică. O creştere a presiunii, măreşte timpul de staţionare favorizînd reacţia de hidrocracare, ceea ce conduce la micşorarea randamentului în aromate prin ruperea inelului benzenic. Scăderea presiunii micşorează timpul de staţionare, întîrziind astfel reacţiile de descompunere a hidrocarburilor nearomatice şi conducînd la prezenţa ciclohexanului în efluentul de la reacţie, cu consecinţe negative asupra calităţii benzenului. Variaţia presiunii în sistemul de reacţie afectează presiunea parţială a hidrogenului, care nu trebuie să scadă sub 30 kg/cm² pentru a minimiza formarea cocsului pe catalizator.

Viteza volumetrică este raportul dintre debitul volumetric de alimentare şi volumul catalizatorului. În mod normal se operează la viteze volumetrice de 0,35—0,40 h^{-1}. Variaţia vitezei volumetrice influenţează raportul H_2/aromate. Creşterea vitezei volumetrice trebuie însoţită de o creştere a cantităţii de hidrogen din circuit pentru a nu scădea raportul H_2/aromate sub 5/1. Micşorînd viteza volumetrică creşte raportul H_2/aromate, ceea ce conduce la consumuri sporite de energie. Variaţia vitezei volumetrice are un efect neglijabil asupra timpului de staţionare.

Concentraţia hidrogenului. Concentraţia hidrogenului în gazul de reciclu este funcţie de concentraţia hidrogenului proaspăt şi de prezenţa sau absenţa unităţii de purificare criogenică a gazului de reciclu. În lipsa unei instalaţii de purificare, concentraţia hidrogenului în gazul recircula. este de aprox. 50% la o concentraţie a hidrogenului proaspăt de 75% vol. În acest caz sînt pierderi mari de hidrogen cu purja de gaze, care trebuie să fie mare pentru a nu se acumula metanul şi celelalte gaze prezente în fluxul de hidrogen. Utilizînd hidrogen proaspăt de 95% vol., cu o unitate de purificare a gazului recirculat, concentraţia hidrogenului în gazul de reciclu se poate menţine la circa 79% vol., iar în gazul total, după vasul separator de faze, la circa 67,7% vol. Consumul de hidrogen proaspăt este în acest caz mult mai redus. Concentraţia aproximativă a hidrogenului în gazul de reciclu se determină operativ în funcţie de densitatea gazului.

Raport molar H_2/aromate trebuie să fie cuprins între 4,9/1 şi 5,0/1. Un raport mai scăzut trebuie evitat întrucît el conduce la depuneri de cocs pe catalizator. Un raport mai ridicat este în favoarea timpului de funcţionare între două regenerări ale catalizatorului, dar în schimb creşte consumul de hidrogen. Raportul real H_2/aromate în timpul operării depinde de debitul de alimentare a reactorului, raportul de reciclare a gazului şi de concentraţia hidrogenului.

Starea catalizatorului. Catalizatorul îşi pierde în timp activitatea. Dezactivarea se produce în mod normal datorită depunerii de cocs pe centrii activi ai catalizatorului. Această dezactivare este temporară, căci ea poate fi restabilită prin regenerare.

Scanned with OKEN Scanner

O mică diminuare a activității catalizatorului se produce însă prin îmbătrînirea acestuia, mai ales la temperaturi ridicate și în prezența apei sau oxidului de carbon. În special variațiile de temperatură contribuie la îmbătrînirea catalizatorului. O dezactivare permanentă a catalizatorului se poate produce și datorită unor contaminanți prezenți în alimentare cum ar fi : apa, compuși cu sulf, fier și alte metale. Apa trebuie evitată, întrucît prezența ei poate conduce la anularea activității catalizatorului, atît în funcționare normală cît și în timpul regenerării acestuia. Sulful și anhidrida sulfuroasă nu au un efect vizibil asupra catalizatorului, dar conduc la coroziune. Fierul și mici cantități de oxizi de fier ce se formează la regenerare pot deveni foarte active mărind cantitatea de gaze și de cocs. Parafinele grele nu reprezintă un contaminant pentru catalizator pentru că se transformă în hidrocarburi gazoase ușoare. Totuși se preferă eliminarea lor din alimentare pentru că ele consumă hidrogen și măresc exotermicitatea reacției.

4.2.6. Calculul bilanțului material

Se consideră o unitate de desalchilare a toluenului cu 2 reactoare catalitice în serie, cu răcire intermediară de toluen rece, fără unitate de purificare a gazului recirculat.

Ipoteze de calcul

a) Benzenul produs are o puritate de 99,9%, restul de 0,1% fiind toluen ;

b) Pierderi de benzen în gaze reziduale se admit cuprinse între 0,5 și 1,0% ;

c) Toluenul proaspăt are o concentrație de 98,9%, restul fiind hidrocarburi parafinice (15% C_7 și 85% C_8) ;

d) Gradul de conversie a toluenului în ambele reactoare este de circa 70% ;

e) Toluenul transformat în alte produse decît benzen reprezintă 1,0—1,5% față de toluenul convertit, din care în difenil 0,8—1,0% ;

f) Concentrația hidrogenului proaspăt este de circa 75%, restul fiind metan și hidrocarburi superioare ;

g) Concentrația minimă a hidrogenului în gazele recirculate se admite 44% mol ;

h) Raportul molar hidrogen/aromate la ieșirea din ultimul reactor este de circa 5/1.

i) Condițiile de operare în reactor se consideră următoarele : temperatura de intrare a amestecului 600—610°C, presiunea 62—63 at., pierderea de presiune de 1 at. în fiecare din cele 2 straturi catalitice. Răcirea finală a efluentului se face cu aer pînă la temperatura de circa 50°C, iar purja se răcește cu solă pînă la cca 10°C.

1) În coloana de stabilizare a benzenului brut se separă pe vîrf integral gazele, iar gradul de recuperare a benzenului este de 99%. Coloana funcționează cu condensare parțială, la presiunea de circa 9 ata, iar răcirea finală a gazelor se face cu solă la cca 10°C ;

m) Gradul de recuperare a benzenului în coloana de fracționare a benzenului brut este de 98—99%.

Scanned with OKEN Scanner

Procedura de calcul. Calculul bilanţului se face pe baza ipotezelor de mai sus urmărind schema din figura 4.11.

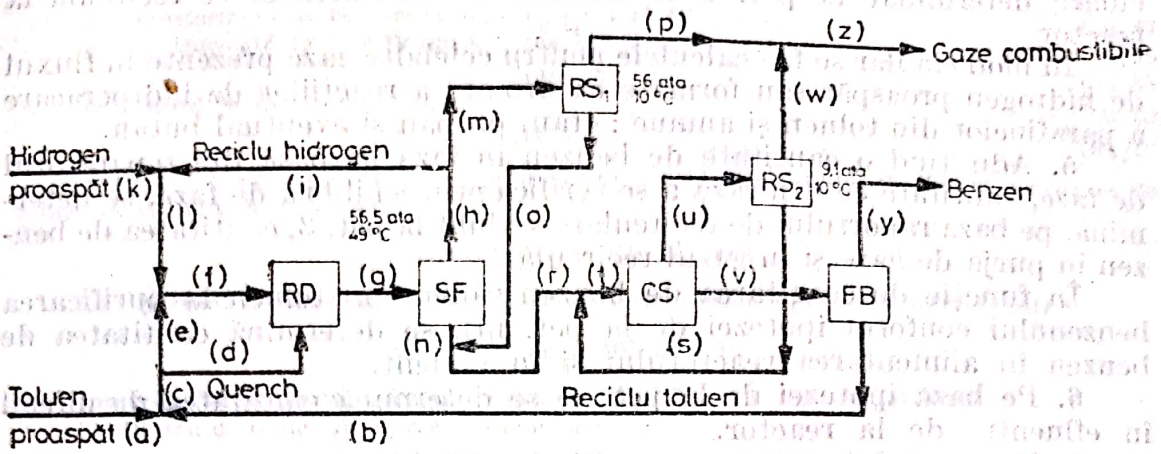


Fig. 4.11. Schema pentru calculul bilanţului material la dezalchilarea toluenului : *RD* — reactor dezalchilare ; *SF* — separator faze ; RS_1 — răcire cu solă ; *CS* — coloană stabilizare ; RS_2 — răcire cu solă ; *FB* — fracţionare benzen ; *a*...*z* — fluxuri tehnologice.

1. Se determină cantitatea de benzen ce trebuie produsă admiţînd pierderi de benzen în gazele reziduale conform ipotezei b).

2. Cantitatea de toluen proaspăt necesară se calculează stoichiometric ţinînd seama de toluenul transformat în alte produse conform ipotezei e) şi de toluenul rămas în benzenul produs la puritatea benzenului din ipoteza a).

Pe baza gradului de conversie a toluenului admis la pct. d) se determină cantitatea de toluen la intrarea în reactor şi respectiv toluenul netransformat la ieşire. Se admite că se antrenează cu faza gazoasă din separator o cantitate de toluen ce se verifică apoi la calculul echilibrului de faze. Cu aceste date se calculează cantitatea de toluen ce se recirculă la reacţie.

Pentru răcirea efluentului între cele 2 straturi catalitice se admite iniţial o cantitate de toluen rece, cantitate ce urmează a fi verificată prin bilanţ termic al reactorului.

3. Cantitatea de hidrogen la ieşirea din reactoare se determină pe baza raportului molar hidrogen/aromate admis la pct. h). Se calculează stoichiometric cantitatea de hidrogen consumată în reacţia de desalchilare şi în alte reacţii secundare.

Pentru a evita acumularea metanului şi a altor gaze formate în cursul reacţiei se admite o purjă de gaze conţinînd o cantitatea de hidrogen ce urmează a fi verificată în calculele ulterioare, astfel încît concentraţia hidrogenului în gazele recirculate să nu scadă sub limita admisă la pct. g). Se determină apoi cantitatea de hidrogen ce se recirculă şi raportul de recirculare a hidrogenului.

Ţinînd seama de hidrogenul consumat în reacţie, pierdut în purja de gaze şi dizolvat în produsul lichid se determină cantitatea de hidrogen proaspăt, iar în baza ipotezei de la pct. f) impurităţile conţinute în hidrogen.

4. Se determină stoichiometric cantitatea de metan produsă în reacţia de desalchilare şi în alte reacţii secundare, precum şi cantitatea de metan

introdusă cu hidrogenul. Ținînd seama de cantitatea de metan dizolvată în produsul desalchilat se determină purja de metan și cu gradul de recirculare determinat la pct. 3 se calculează cantitatea ce se recirculă la reactor.

În mod similar se fac calculele pentru celelalte gaze prezente în fluxul de hidrogen proaspăt sau formate ca urmare a reacțiilor de hidrocracare a parafinelor din toluen și anume : etan, propan și eventual butan.

5. Admițînd o cantitate de benzen în faza gazoasă din separatorul de faze, cantitate ce urmează a se verifica prin echilibru de faze, se determină, pe baza raportului de recirculare stabilit la pct. 3, cantitatea de benzen în purja de gaze și în gazul recirculat.

În funcție de cantitatea de benzen rămasă în toluen la purificarea benzenului conform ipotezei de la pct. m), se determină cantitatea de benzen în alimentarea reactorului și în efluent.

6. Pe baza ipotezei de la pct. e) se determină cantitatea de difenil în efluentul de la reactor.

7. Pentru a determina compoziția fazei lichid și vapori în separatorul de faze al efluentului se calculează echilibrul de faze în condițiile admise la pct. i), considerînd că amestecul se supune *legii Raoult—Dalton*. Echilibrul de faze se determină iterativ, admițînd un raport lichid/vapori, care trebuie să se verifice.

Avînd compoziția gazelor din echilibrul de faze, pe baza raportului de recirculare se determină cantitatea și compoziția purjei de gaze și a reciclului. Se verifică concentrația hidrogenului în gazele recirculate astfel încît aceasta să se situeze peste nivelul admis la pct. g).

Cantitatea de aromate ce se recuperează din purja de gaze prin răcire cu sodă se calculează din echilibrul de faze în condițiile admise la pct. i).

8. Pentru bilanțul coloanei de stabilizare se consideră la început că alimentarea coloanei este formată numai din lichidul din separatorul de faze (n) și cel recuperat din purja de gaze (o). Admițînd ipoteza de la pct. l) privind gradul de recuperare a benzenului, se calculează un echilibru de faze, în condițiile din separatorul după răcirea cu sodă. Lichidul rezultat din echilibrul de mai sus (s) se adaugă la alimentarea coloanei de stabilizare (r) și pe baza acelorași ipoteze se reface echilibrul de faze de atîtea ori, pînă cînd compoziția fazelor nu se mai modifică (2—3 calculații).

Se determină pierderea de benzen în purja de gaze și în gazele de la stabilizare, verificîndu-se astfel ipoteza admisă la pct. l. Dacă eroarea este mare, calculul bilanțului se reia cu altă valoare pentru pierderi.

9. La fracționarea benzenului brut se determină cantitatea de benzen produsă, admițînd gradul de recuperare de la pct. m), verificîndu-se cantitatea de toluen din baza coloanei ce se recirculă la reacție.

Exemplu de calcul. Mai jos se prezintă un exemplu de calcul al bilanțului material și termic la producerea a 100 kmol benzen prin desalchilarea toluenului.

I. *Bilanț material*

	kmol
La o puritate a benzenului de 99,9% cantitatea de benzen conținută (restul de 0,1 kmol fiind toluen)	= 99,90
Pierderi de benzen în gazele reziduale (se presupun inițial ~ 0,75% ,urmînd a se verifica)	= 0,77
Benzen ce trebuie produs	= 100,67

Scanned with OKEN Scanner

A. REACȚIE

a) Toluen

Cantitatea de toluen necesară :

	kmol
— transformată în benzen (1 mol T → 1 mol B)	= 100,67
— transformată în alte produse (circa 1,3 %)	= 1,36
Total	102,03
— rămasă în benzenul produs	= 0,10
Total	102,13

Admițind o conversie globală (în ambele reactoare) a toluenului de 70,3 % cantitatea de toluen la intrarea în reactoare :

$$102,03/0,703 = 145,17 \text{ kmol}$$

La o puritate a toluenului de 98,9 %, cantitatea de toluen proaspăt necesară este :

$$102,13/0,989 = 103,27 \text{ kmol}$$

Impuritățile reprezintă parafine respectiv 103,27 — 102,13 = 1,14 kmol.

Cantitatea de toluen la ieșirea din reactor :

$$145,17 - 102,03 = 43,14 \text{ kmol}$$

Admițind că se antrenează cu faza gazoasă în separatorul de faze 1,67 % din toluen, respectiv 0,72 kmol, cantitatea de toluen ce se recirculă este :

$$43,14 - 0,72 - 0,10 = 42,32 \text{ kmol}$$

Pentru răcirea efluentului la ieșirea din primul reactor, se presupune că circa 11,2 % din toluenul din alimentare se injectează ca lichid rece, respectiv 16,20 kmol, cantitate ce urmează a fi verificată prin bilanț termic al reactorului.

b) Hidrogen

Admițind un raport molar hidrogen/aromate la ieșirea din reactor de circa 5/1, cantitatea de hidrogen este :

$$/100,67 \text{ (B)} + 43,14 \text{ (T)}/ \cdot 5 = 751,29 \text{ kmol}$$

Se consumă în reacția de :		kmol
— formare a benzenului (1 mol H_2 la 1 mol B)		= 100,67
— hidrocracare a hidrocarburilor parafinice din toluen (2 mol H_2 la 1 mol parafine)	1,44 · 2	= 2,28
— hidrogenare a nucleului benzenic (3 mol H_2 la 1 mol T)	1,36 · 3	= 4,08
— hidrocracare a metilciclohexanului (4 mol H_2 la 1 mol MCH)	1,36 · 4	= 5,44
— hidrocracare a hidrocarburilor C_4 din hidrogen	1,50 · 1	= 1,50
— în alte reacții		= 2,95
Total hidrogen consumat		117,02

Se estimează că pleacă cu purja de gaze 16,6 % din cantitatea de hidrogen, respectiv :

$$751,29 \cdot 16,6/100 = 124,82 \text{ kmol}$$

Această cantitate urmează a se verifica ulterior, astfel încît concentrația hidrogenului în gazul recirculat să nu scadă sub 44,2 % mol.

Se dizolvă în produsul desalchilat la 50°C circa 0,25 %, respectiv 1,56 kmol hidrogen, cantitate care la stabilizarea benzenului brut ajunge în gaze.

Cantitatea de hidrogen proaspăt necesară :

$$117,02 - 124,82 + 1,56 = 243,40 \text{ kmol}$$

Cantitatea de hidrogen care se recirculă la reacție :

$$751,29 - 124,82 - 1,56 = 624,91 \text{ kmol}$$

Scanned with OKEN Scanner

Raportul de recirculare a hidrogenului față de purjă,

$$624,91/124,82 \sim 5/1$$

Cantitatea de hidrogen în alimentarea reactorului

$$624,91 + 243,40 = 868,31 \text{ kmol}$$

Se admite că hidrogenul proaspăt are o concentrație de 76,1 % (de la reformate catalitică), iar impuritățile conținute reprezintă :

	% mol	kmol
— Hidrogen	76,1	243,40
— Metan	10,4	33,36
— Etan	8,9	28,57
— Propan	4,0	12,67
— C_{4+}	0,6	1,60
Total :	100,0	319,60

c) Metan
Rezultă din reacția de :

	kmol
— desalchilare a toluenului (1 mol CH_4 la 1 mol B)	= 100,67
— hidrocracarea a metilciclohexanului (1 mol CH_4 la 1 mol MCH)	= 1,36
— hidrocarcare a hidrocarburilor C_4 (1 mol CH_4 la 1 mol C_4)	= 1,60
Total metan rezultat	= 103,63
— intră cu hidrogenul proaspăt	= 33,36
Total	= 136,39
Se dizolvă în produsul desalchilat la 50°C circa 6 %, respectiv /100,67 (B) + 43,14 (T)/ · 0,06	= 8,97
Se purjează (diferența)	= 128,02

La un grad de recirculare de ~ 5/1 determinat mai sus cantitatea de metan recirculată este :

$$128,02 \cdot 5 = 63,85 \text{ kmol}$$

Cantitatea de metan în alimentarea reactorului :

$$638,85 + 33,36 = 672,21 \text{ kmol}$$

d) Etan
Rezultă din reacția de :

	kmol
— hidrocracare a metilciclohexanului (3 mol etan la 1 mol MCH)	$1,36 \cdot 3$ = 4,08
— hidrocracare a parafinelor $1,14 \cdot 0,15 \cdot 2 + 1,14 \cdot 0,85 \cdot 1$ (15 % C_7 și 85 % C_8)	= 1,24
Total etan rezultat	= 5,32
— intră cu hidrogenul proaspăt	= 28,57
Total	= 33,89
Se dizolvă în produsul desalchilat la 50°C circa 8 %, respectiv /100,67 (B) + 43,14 (T)/ · 0,08	= 11,81
Se purjează (diferența)	= 22,08

La un grad de recirculare de ~ 5/1, cantitatea de etan recirculat :

$$22,08 \cdot 5 = 110,78 \text{ kmol}$$

Cantitatea de etan în alimentarea reactorului

$$110,78 \times 28,57 = 139,35 \text{ kmol}$$

Scanned with OKEN Scanner

e) Propan

Rezultă din reacția de: kmol

— hidrocracare a parafinelor din toluen (1 mol C_3 la 1 mol C_4)
$1,14 \cdot 0,85 \cdot 2 + 1,14 \times 0,15 \cdot 1$ = 1,97
— hidrocracarea hidrocarburilor C_4 din hidrogen = 1,60

Total propan rezultat = 3,57
— intră cu hidrogenul proaspăt = 12,67

Total = 16,24

Se dizolvă în produsul desalchilat ~ 6,5%, respectiv
$/100,67\ (B) + 43,14\ (T)/ \cdot 0,0065$ = 9,49

Se purjează (diferența) = 6,75

La un grad de recirculare de 5/1 cantitatea ce se recirculă:

$$6,75 \cdot 5 = 33,90 \text{ kmol}$$

Cantitatea de propan în alimentarea reactorului:

$$33,90 + 12,67 = 46,57 \text{ kmol}$$

f) C_{4+} kmol

Intră cu hidrogenul proaspăt = 1,60
Se descompune în reactor = 1,60

g) Benzen

Se admite că se antrenează în fază gazoasă 0,93% din benzenul conținut în efluent, respectiv 0,94 kmol, cantitate ce urmează a se verifica prin echilibrul de faze în separator.

La un grad de recirculare de 5/1, cantitatea de benzen în gazul recirculat este

$$0,94 \cdot 5 = 4,70 \text{ kmol}$$

Cantitatea de benzen rămasă în toluen la fracționarea benzenului brut reprezintă 1,3%, respectiv

$$100,67 \cdot 1,3/100 = 1,30 \text{ kmol}$$

Această cantitate se recirculă la reactor odată cu toluenul.

Cantitatea de benzen în alimentarea reactorului:

$$4,70 + 1,30 = 6,00 \text{ kmol}$$

h) Difenil

Se formează în reacție 0,9% față de toluenul transformat respectiv, 0,93 kmol care iese cu efluentul.

i) Total

— Fluxul de alimentare a reactorului, fluxul (*f*):

$$868,31\ (H_2) + 672,21\ (CH_4) + 139,45\ (C_2H_6) + 46,57\ (C_3H_8) + 1,60\ (C_{4+}) + (6,00 - 0,12)\ (B) + (145,17 - 16,20)\ (T) + (1,14 - 0,13)\ (\text{Parafine}) + (0,93 - 0,11)\ (\text{Difenil}) = 1864,72 \text{ kmol}$$

— Lichidul de răcire („quench"), fluxul (*d*):

$$0,12\ (B) + 16,20\ (T) + 0,13\ (\text{Parafine}) + 0,11\ (\text{Difenil}) = 16,56 \text{ kmol.}$$

— Efluentul la ieșire din reactor, fluxul (*g*):

$$(868,31 - 117,02)\ (H_2) + (672,21 + 103,63)\ (CH_4) + (139,35 + 5,32)\ (C_2H_6) + (46,57 + 3,57)\ (C_3H_8) + (100,67 + 6,00)\ (B) + 43,14\ (T) + 0,93\ (\text{Difenil}) = 1872,68 \text{ kmol}$$

Cantitatea de toluen reciclu, fluxul (*b*):

$$1,30\ (B) + 42,32\ (T) + 0,93\ (\text{Difenil}) = 44,55 \text{ kmol}$$

Cantitatea de gaze recirculate, fluxul (*i*):

$$624,91\ (H_2) + 638,85\ (CH_4) + 110,78\ (C_2H_6) + 33,90\ (C_3H_8) + 4,70\ (B) + 9,72\ (T) = 1413,86 \text{ kmol}$$

Scanned with OKEN Scanner

B. SEPARARE FAZE. RECIRCULARE GAZE

Pentru a determina compoziţia fazei lichide şi gazoase după separatorul de gaze se calculează echilibrul de faze în separator la 49°C şi presiunea de 56,5 at conform tabelului 4.

Tabelul 4.9. **Echilibru de faze în separatorul de gaze la 49 C şi 25,2 at**

Se presupune $b = L/V = 0{,}104$

Nr. crt.	Component	Efluent, F_i, [kmol]	Constanta de echilibru, K_i la 49°C şi 56,5 at	Lichid $L_i = F_i/(K_i/b+1)$, [kmol]	Vapori (Gaz) $V_i = F_i - L_i$, [kmol]
1	Hidrogen	751,29	50,0	1,56	749,73
2	Metan	775,84	8,9	8,97	766,87
3	Etan	144,67	1,17	11,81	132,86
4	Propan	50,14	0,445	9,49	40,65
5	Benzen	100,67	0,0058	101,02	5,65
6	Toluen	43,14	0,0021	42,29	0,85
7	Difenil	0,93	0,0000	0,93	—
	Total:	1872,68		176,07	1696,61
Rezultă $b = L/V = 176{,}07/1696{,}61 = 0{,}10378$, deci calculul este corect.					

Din faza gazoasă rezultată din echilibrul de faze se recirculă şi se purjează următoarele cantităţi la raport de recirculare 5/1 :

	Total (6/6)	Reciclu (5/6)	Purja(1/6)
Hidrogen	749,73	624,91	124,82
Metan	766,87	638,85	128,02
Etan	132,86	110,78	22,08
Propan	40,65	33,90	22,08
Benzen	5,68	4,71	0,94
Toluen	0,85	0,71	0,14
Total:	1696,61	1413,86	282,75

Se verifică astfel cantitatea de hidrogen ce pleacă în purja de gaze estimată la pct. A/b, precum şi condiţia impusă pentru concentraţia hidrogenului în gazele recirculate :

$$624{,}91/1413{,}86 = 0{,}442, \text{ respectiv } 44{,}2\% > 44\%.$$

În caz contrar, calculul se reia admiţînd alte valori pentru pierderea de hidrogen cu purja de gaze.

Pentru a determina cantitatea de aromate recuperate din purja de gaze prin răcirea acesteia, se calculează echilibrul de faze la temperatura de 10°C şi presiunea de 56 at (s-a considerat 0,5 at pierderea de presiune) prezentat în tabelul 4.10.

Pierderi de benzen în gazele de la separator = 0,52 kmol.

Aromate recuperate, fluxul (o) : 0,42 (B) + 0,14 (T) = 0,67 kmol, ce se adaugă la fluxul (n).

Toluen antrenat în gazele recirculate : 0,85 — 0,14 = 0,71 kmol, verificîndu-se astfel ipoteza făcută la pct. A/a (0,72 kmol).

Cantitatea de gaze ce se utilizează drept combustibil, fluxul (p) = 282,02 kmol

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.10. **Echilibrul de faze după răcirea purjei de gaze la 10 C şi 56 at**

Se presupune $b = L/V = 0,0023$

Nr. crt.	Component	Purja F [kmol]	Constanta de echilibru, K_i la 10°C şi 56 at	Lichid $L_i = F_i/(K_i/b+1)$, [kmol]	Vapori (gaz) $V_i = F_i - L_i$ [kmol]
1	Hidrogen	124,82	—	—	124,82
2	Metan	128,02	—	—	128,02
3	Etan	22,08	1,08	0,05	22,03
4	Propan	6,75	0,25	0,06	6,69
5	Benzen	0,94	0,003	0,42	0,52
6	Toluen	0,14	0,000	0,14	—
	Total	282,75		0,67	282,08

Rezultă $b = L/V = 0,67/282,08 = 0,00237$, deci calculul este corect

C. STABILIZARE, RECUPERARE BENZEN

Se consideră că în coloană degazarea este totală, respectiv toate gazele dizolvate se regăsesc în produsul de vîrf al coloanei.

La un grad de recuperare a benzenului de ~ 99,1%, cantitatea de benzen ce pleacă pe vîrful coloanei este:

$$101,02 \cdot (100 - 99,1) = 0,88 \text{ kmol}$$

Pentru a determina cantitatea de benzen recuperată prin răcirea avansată a necondensabilelor de la vîrful coloanei, se efectuează un echilibru de faze la temperatura de 10°C şi presiunea de 8 at, prezentat în tabelul 4.11.

Tabelul 4.11. **Echilibrul de faze după răcirea necondensabilelor la vîrful coloanei de stabilizare benzen, la 10 C şi 8 at.**

Se presupune $b = L/V$ 0,03

Nr. crt.	Component	Necondensabile F_i, [kmol]	Constanta de echilibru, K_i la 10°C şi 8 at	Lichid, $L_i = F_i/(K_i/b + 1)$, [kmol]	Vapori, $V_i = F_i - L_i$, kmol]
1	Hidrogen	1,56	—	—	1,56
2	Metan	8,97	8,6	0,03	8,94
3	Etan	11,81+0,05=11,86	4,4	0,08	11,78
4	Propan	9,49+0,06= 9,55	1,2	0,23	9,32
5	Benzen	0,88	0,012	0,63	0,25
	Total:	32,82		0,97	

Rezultă $b = L/V = 0,97/31,85 = 0,03$, deci calculul este corect

Scanned with OKEN Scanner

Lichidul rezultat din echilibrul de faze se adaugă la alimentarea coloanei. Calculul este iterativ și se repetă pînă cînd compoziția fazelor nu se modifică. În tabelul 4.12 se prezintă calculul final al echilibrului de faze

Tabelul 4.12. **Echilibrul de faze după răcirea necondensabilelor la vîrful coloanei de stabilizare benzen, la 10°C și 8 at (calcul final)**

Se presupune $b = L/V = 0,034$

Nr. crt,	Component	Necondensabile, F_i [kmol]	Constanta de echilibru K_i la 10° și 8 at	Lichid, $L_i = F_i/(K_i/b+1)$, [kmol]	Vapori, $V_i = F_i - L_i$, [kmol]
1	Hidrogen	1,56	—	—	1,56
2	Metan	9,02	8,6	0,05	8,97
3	Etan	11,95	4,4	0,09	11,86
4	Propan	9,83	1,2	0,28	9,55
5	Benzen	0,90	0,012	0,67	0,12
	Total	33,26		1,09	32,17
Rezultă $b = L/V = 1,09/32,17 = 0,0339$, deci calculul este corect					

Cantitatea de benzen recuperat din necondensabile este 0,67 kmol.

Pierderea de benzen în gazele reziduale în separatorul de faze al efluentului și coloana de stabilizare :

$$0,52 + 0,23 = 0,75 \text{ kmol}$$

Se verifică astfel ipoteza făcută la începutul calculului (0,77 kmol). La diferență mare, calculul trebuie reluat cu o altă valoare pentru pierderile de benzen în gaze.

Alimentarea coloanei de stabilizare, fluxul (t) = (n) + (r) + (s) :

$$176,07 + 0,67 + 1,09 = 177,83 \text{ kmol}$$

Cantitatea de benzen stabilizat (benzen brut), fluxul (v) = (n) + (o) + (s) :

(101,02 + 0,42 − 0,90) (B) + (42,29 + 0,14) (T) + 0,93 (Difenil) = 144,57 kmol

Cantitatea de gaze ce servesc drept combustibil, fluxul (z) = (p) + (w)

$$282,08 + 32,17 = 314,25 \text{ kmol}$$

D. FRACȚIONARE BENZEN BRUT

Admițînd un grad de recuperare a benzenului de 98,7%, cantitatea de benzen recuperat este :

$$101,21 \cdot 0,987 = 99,90 \text{ kmol}$$

Se verifică deci puritatea benzenului admisă de 99,8%, cantitatea de benzen obținută fiind : 99,9/0,999 = 100 kmol

Cantitatea de toluen conținută în benzen = 100,00 − 99,990 = 0,10 kmol

Produsul din baza coloanei, fluxul (b) conține

(101,21 − 99,91((B) + (42,29 + 0,14 − 0,10) (T) + 0,93 (Difenil) = 44,56 kmol

Se verifică astfel cantitatea de toluen reciclu calculată la pct. A/i (44,55 kmol).

II. *Bilanț termic*

Reactorul funcționează adiabatic, creșterea de temperatură fiind rezultatul reacțiilor exoterme. Se admite că temperatura de intrare în reactorul al 2-lea este egală cu cea de intrare în primul reactor, respectiv 605 C.

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră aceeași creștere de temperatură în ambele reactoare, reacția fiind distribuită în mod egal. Cantitatea de căldură generată în primul reactor este :

$$102{,}03 \cdot 0{,}5 \cdot 10800 = 550960 \text{ kcal}$$

unde : 102,03 este cantitatea de toluen transformat, kmol

10800 — căldura de reacție, kcal/kmol

Creșterea de temperatură între intrare și ieșire :

$$550\,960/1864{,}72 \cdot 9{,}85 = 30°C$$

unde : 1864,72 — fluxul de alimentare a reactorului, kmol

9,85 — căldura molară medie a alimentării, kcal/kmol, °C

Cantitatea de lichid de răcire („quench") necesară pentru readucerea temperaturii de 605 C, socotind că lichidul se introduce la temperatura de 38°C și se încălzește pînă la 600 C

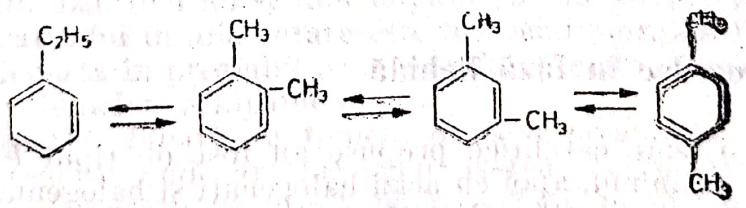
$$550\,960/59{,}2\,(600 - 38) = 16{,}56 \text{ kmol}$$

unde : 59,2 — căldura molară medie a lichidului de răcire (toluen)
Se verifică astfel ipoteza admisă la blanțul material pct. A/i.

4.3. IZOMERIZAREA XILENILOR

Conform schemei clasice de tratare a fracției aromatice C_8, după separarea etilbenzenului și *o*-xilenului prin fracționare și recuperarea *p*-xilenului prin cristalizare sau adsorbție selectivă, rămîne o soluție mumă care conține cantități importante de *m*-xilen. Acesta poate fi utilizat ca solvent sau ca adaos în carburanți avînd cifră octanică ridicată. În scopul unei valorificări superioare el poate fi transformat în *o*- și *p*-xilen prin izomerizare.

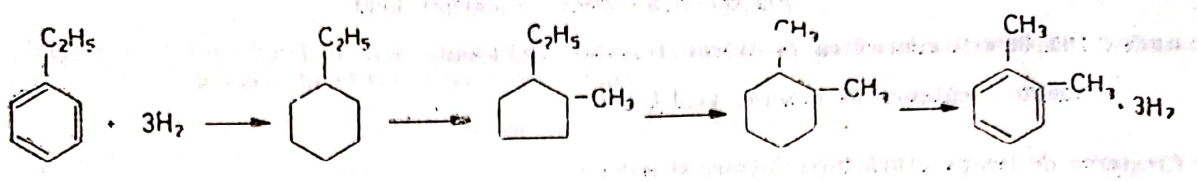
Reacția de izomerizare este o reacție de echilibru între cei 4 constituenți ai fracției C_8 și poate fi scrisă astfel :



(4.10)

Izomerizarea xilenilor se face prin transferul grupei metil conform unui mecanism de natură intramoleculară, prin adiția unui proton la ciclul aromatic cu formarea de ion carboniu și apoi rearanjarea și eliminarea protonului [22], [23]. Mecanismul de izomerizare a etilbenzenului în xileni este mai complicat și comportă prezența hidrogenului având loc prin

stadii intermediare în care intervin cicluri saturate cu 6 și 5 atomi de carbon, care sînt apoi dihidrogenate conform schemei:



(4.11)

Concentrația acestor intermediari este invers proporțională cu temperatura. [23]. După unii autori izomerizarea xilenilor între ei ar avea loc după un mecanism asemănător.

În paralel cu reacția de izomerizare, prezența hidrogenului conduce la o serie de reacții secundare cum sînt: disproporționarea aromatelor, desalchilarea aromatelor, hidrogenarea aromatelor, dehidrogenarea naftenelor și hidrocracarea compușilor saturați.

Din punct de vedere termodinamic, reacțiile de izomerizare în sensul formării *p*-xilenului sînt slab exoterme. Ca atare, variația temperaturii are un efect limitat asupra compoziției de echilibru a amestecului de hidrocarburi aromatice C_8. Aceasta se poate vedea în diagrama din figura 4.12. Conform compoziției de echilibru pentru obținerea *p*-xilenului, temperatura optimă este de circa 80°C. Cu creșterea temperaturii concentrația *p*-xilenului în amestecul de xileni și etilbenzen scade lent [23].

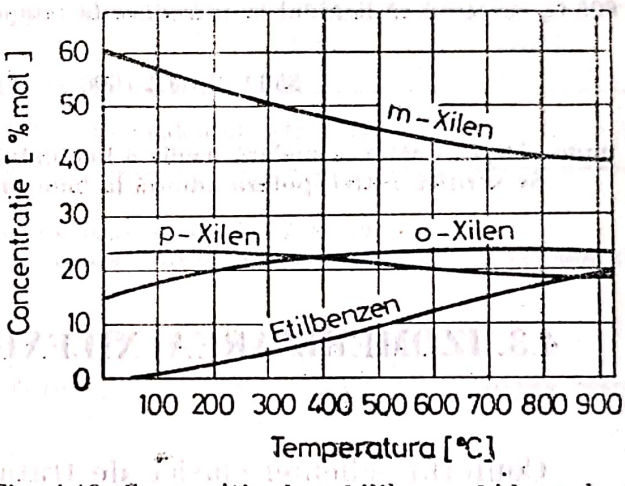


Fig. 4.12. Compoziția de echilibru a hidrocarburilor aromatice C_8.

Procesul de izomerizare poate fi realizat în prezență de catalizatori în fază lichidă sau în fază de vapori. Procedeele în fază lichidă au fost înlocuite practic total de cele în fază gazoasă. În prezent ele suscită din nou atenția cercetătorilor.

4.3.1. Procedee în fază lichidă

Primele sisteme catalitice propuse au fost de tipul *Friedel—Crafts* cu clorură de aluminiu, apoi cu acizi halogenați și halogenuri metalice de tipul AlCl —HCl sau BF —HF. Mecanismul după care acționează este următorul. Sistemele catalitice formează complecși cu toate hidrocarburile aromatice. Complexul format cu *m*-xilen este stabil, în timp ce complecșii formați cu *o*- și *p*-xilen fiind mai puțin stabili se descompun trecînd în faza organică. Izomerizarea are loc în faza acidă. Inconvenientul este că solubilitatea reciprocă dintre xileni și faza acidă este scăzută. Etilbenzenul

Scanned with OKEN Scanner

nu se izomerizează în prezența acestor catalizatori, întrucît el formează un complex instabil.

Procedeele în fază lichidă utilizînd astfel de sisteme catalitice au fost abandonate. Sistemul BF_3—HF a fost utilizat de *Mitsubishi Gas Chemical* ca agent de extracție pentru tratarea fracțiilor aromatice C_8 (vezi separare *m*-xilen), în care el joacă și rol de catalizator al reacției de izomerizare ce are loc prin simpla ridicare a temperaturii la circa 100°C.

Procedeul de izomerizare a xilenilor în fază lichidă, elaborat de *Mobil Chemical* utilizează drept catalizator zeoliți de tip special AP („Aromatics Processing"). În acest procedeu cunoscut sub denumirea de *LTI* („Low Temperature Isomerization") izomerizarea are loc în absența hidrogenului la temperaturi de 200—260°C și presiuni de 30 bar. Catalizatorul are o durată de funcționare de circa 2 ani. El necesită regenerări periodice pentru îndepărtarea prin ardere a cocsului depus. Pentru a împiedica reacția de disproporționare a xilenilor, se utilizează ca diluant toluen sau etilbenzen în cantități de 10—12% gr. față de alimentare. Utilizarea etilbenzenului conduce însă la randamente mai scăzute.

În tabelul 4.13 se prezintă performanțele acestui procedeu în cazul a două alimentări tipice diferite din punct de vedere a compoziției.

Etilbenzenul prezent în alimentare nu intervine în compoziția de echilibru a amestecului de xileni conform diagramei din figura 4.12. El

Tabelul 4.13. **Performanțele procedeului de izomerizare Mobil Chemical**

Constituenți	Producție de *p*- și *o*-xilen		Producție de *p*-xilen	
	Alimentare	Efluent	Alimentare	Efluent
Benzen	0,1	0,2	0,1	0,1
Toluen	15,0	15,0	18,0	17,9
Etilbenzen	3,0	3,0	2,9	2,9
o-Xilen	4,2	19,1	20,8	18,0
m-Xilen	66,3	43,9	49,9	42,0
p-Xilen	11,5	18,5	8,4	18,0
Aromate C_{9+}	0,1	0,3	0,1	0,2
Total	1000,	100,0	100,0	100,0

nici nu se formează, nici nu se descompune jucînd astfel rolul de diluant. Cînd concentrația lui în alimentare este însă mai mare de 10%, este preferabil a-l îndepărta în prealabil prin suprafracționare, întrucît el conduce la creșterea volumelor echipamentelor.

Materia primă diluată cu toluen, după o prealabilă încălzire, este introdusă în reactor unde are loc izomerizarea. Temperatura la intrare este de 230°C și se crește progresiv pînă la 260°C pe măsură ce catalizatorul își micșorează activitatea. Efluentul din reactor este răcit, apoi se separă din el benzenul și toluenul care se recirculă. Din amestecul de xileni se separă prin fracționare *o*-xilenul și fracția C_{9+}. Recuperarea *p*-xilenului se face prin cristalizare sau adsorbție selectivă. Randamentul în xileni este de peste 98%, iar concentrația în *p*-xilen reprezintă 95—97% față de cea de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.2. Procedee în fază gazoasă

Procedeele de izomerizare în fază gazoasă diferă între ele prin tipul catalizatorului, condiţiile de operare şi modul de regenerare a sistemului catalitic. Se utilizează catalizatori silice-alumină, metale nobile depuse pe suport, metale nenobile.

a) **Catalizatorii de silice-alumină** sînt silico-aluminaţi utilizaţi drept catalizatori la cracare catalitică a căror capacitate de cracare şi disproporţionare este modificată printr-un tratament cu vapori de apă sau prin adăugare de inhibitori specifici. Se utilizează şi alumină la care se adiţionează un compus halogenat.

Izomerizarea are loc la temperaturi cuprinse între 400 şi 500°C şi la presiune scăzută de 1—2 bar în reactoare adiabatice în absenţa hidrogenului. Etilbenzenul nu se izomerizează pe acest catalizator, ci suferă fie o descompunere, fie o disproporţionare în benzen şi hidrocarburi C_{10}. Din această cauză el trebuie îndepărtat în prealabil. Practic nu au loc reacţii de hidrogenare a aromatelor în naftene. În timp, se depune cocs pe catalizator, astfel încît acesta trebuie regenerat periodic. Din această cauză trebuie prevăzute mai multe reactoare în paralel, unul fiind de rezervă. Regenerarea se face prin arderea controlată a cocsului cu un gaz nert conţinînd oxigen. Înainte de cuplarea reactorului regenerat, acesta se purjează cu abur pentru scăderea capacităţii de cracare a catalizatorului, aşa cum s-a arătat mai sus. Timpul de funcţionare între două regenerări este scurt (1—3 zile) şi depinde în mare măsură de conţinutul de etilbenzen în alimentare. Viaţa catalizatorului este de circa 2 ani.

Au fost elaborate numeroase tehnologii de izomerizare folosind aceşti catalizatori cum sînt: *Shell*, *Chevron*, *Sinclair*, *Southern Petrochemicals*, *Maruzen*, *I.C.I.* etc. Ultimele 2 tehnologii au particularitatea că operează în prezenţă de vapori de apă în proporţie de 0,1 mol/mol alimentare. Tehnologia *Atlantic Richfield* se diferenţiază prin aceea că regenerarea catalizatorului are loc continuu folosind un strat mobil. Randamentele obţinute sînt funcţie de conţinutul de etilbenzen şi de ceea se urmăreşte a se obţine, numai *p*-xilen sau simultan *o*- şi *p*-xilen.

b) **Catalizatori pe bază de metale nobile.** Aceşti catalizatori (bi- sau trimetalici) sînt derivaţi din catalizatorii utilizaţi în instalaţiile de reformare catalitică. Catalizatorul este platină pe suport de silice alumină sau pe alumină activată cu un compus halogenat. Se operează în prezenţa hidrogenului, astfel încît etilbenzenul poate fi izomerizat la *o*-xilen. Hidroizomerizarea este influenţată favorabil de prezenţa hidrocarburilor naftenice C_8 în mediul de reacţie. În cazul în care alimentarea conţine etilbenzen în cantităţi mai mari decît concentraţia de echilibru termodinamic în condiţiile de reacţie (circa 8% gr. la 400°C, vezi diagrama din fig. 4.12), conform datelor experimentale, în prezenţa a 6% mol. hidrocarburi naftenice C_8 cantitatea de etilbenzen izomerizată în xileni reprezintă circa 40% faţă de cea de echilibru. În prezenţă de 10% mol. hidrocarburi naftenice C_8, apropierea de echilibru a reacţiei de izomerizare a etilbenzenului atinge 70%.

Scanned with OKEN Scanner

Apropierea de echilibru pentru izomerizarea etilbenzenului, Eb_{Aeq} care se exprimă prin raportul :

$$Eb_{Aeq} = (Eb_a - Eb_e)/(Eb_a - Eb_{eq})$$

unde : Eb_a este concentrația etilbenzenului în alimentare ;
Eb_e — concentrația etilbenzenului în efluent ;
Eb_{eq} — concentrația etilbenzenului la echilibru termodinamic la temperatura dată, conform diagramei din figura 4.12.

poate fi calculată în practică, ținînd seama de performanțele catalizatorului prin relația :

$$\ln \frac{1}{1 - Eb_{Aeq}} = \alpha_{Eb} \frac{1}{D} \cdot f$$

unde : α_{Eb} — activitatea catalizatorului privind izomerizarea etilbenzenului, kg Eb izomerizat/kg. cat., h ;
D — debitul de alimentare pe unitatea de catalizator, kg Eb/kg. cat., h ;
f — factor de severitate, funcție de temperatură, presiune etc., în %.

La concentrații ale etilbenzenului în fracția de xileni sub 8% gr., nu are loc izomerizarea acestuia. Peste această concentrație însă, gradul de izomerizare a etilbenzenului în xileni nu depinde de concentrația etilbenzenului, ci numai de cantitatea de naftene C_8 prezente în mediul de reacție, așa cum s-a arătat mai sus.

Hidrocarburile naftenice C_8 se formează chiar în cursul procesului de izomerizare, ca urmare a unor reacții secundare de degradare a aromatelor prin hidrogenarea acestora în naftene. Tot ca urmare a unor reacții secundare de disproporționare și cracare, în efluentul de la reacție apar alte hidrocarburi aromatice decît C_8 ca : benzen, toluen, C_{9+}. Proporția în care se formează acești produși secundari depinde de sistemul catalitic, respectiv de capacitatea acestuia de a cataliza reacții de cracare. Pentru a micșora această activitate se introduc vapori de apă atît în alimentare, cît și în mediul de reacție în cantitate de circa 0,1 mol/mol de fracție C_8.

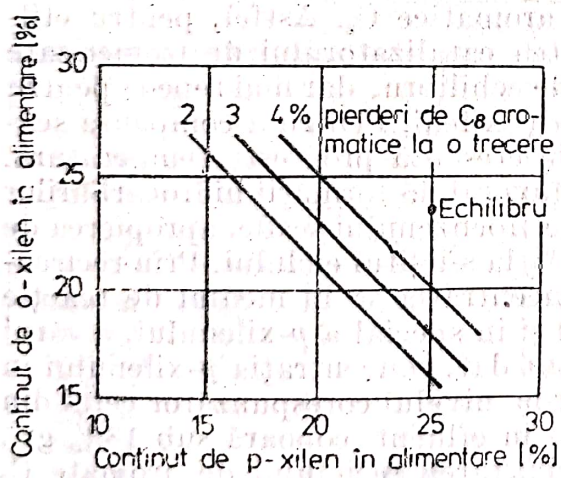


Fig. 4.13. Pierderi de inele aromatice C_8 în cursul izomerizării în funcție de compoziția alimentării.

Degradarea nucleelor aromatice C_8 (inclusiv etilbenzenul) la o trecere este funcție de izomerizarea *m*-xilenului, respectiv de apropierea de echilibru pentru *m*-xilen sau de condițiile de severitate a procesului. Se poate stabili o corelație între pierderea de nuclee aromatice C_8 la o trecere și compoziția amestecului de alimentare C_8. În diagrama din figura 4.13 pentru amestecul

de alimentare se consideră concentrațiile molare ale *o*- și *p*-xilenului. Concentrația *m*-xilenului rezultă prin diferență.Conținutul de etilbenzen se ignoră, întrucît, conform celor arătate mai sus, conținutul de naftene C_8 în mediul de reacție este suficient de mare pentru ca etilbenzenul să fie izomerizat în xileni. Pierderea de nuclee aromatice C_8 poate fi determinată cu aproximație din diagramă în funcție de compoziția alimentării și de apropierea de echilibru pentru *m*-xilen ($m - X_{Aeq}$). Aceasta din urmă se exprimă, ca și în cazul etilbenzenului, prin raportul $(m - X_a - m\ X_e)/(m - X_a - m - X_{eq})$. Pierderea de nuclee aromatice C_8 variază în general între 2 și 4%.

Alegerea sistemului catalitic și a condițiilor de operare în procesul de izomerizare se face în funcție de conținutul de etilbenzen în alimentare și de scopul urmărit, respectiv obținerea numai de *p*-xilen sau simultan de *o*-xilen și *p*-xilen. Astfel, sistemul catalitic poate conține 0,5—0,6% gr Pt pe suport de alumină cu adaos de compuși clorurați. Acesta din urmă prezintă însă dezavantajul unor posibile coroziuni ale echipamentului.

În funcție de gradul de izomerizare mai avansat sau mai puțin avansat a *m*-xilenului procesul poate avea loc în condiții mai severe sau mai puțin severe, respectiv la temperaturi cuprinse între 350°C și 500°C (mai frecvent între 400°C și 480°C) și presiuni de 10 pînă la 30 bar. În aceste condiții raportul hidrogen/xileni este de 8/1 pînă la 10/1, iar viteza volumară de 1 la 3 h^{-1}.

Catalizatorii pe bază de metale nobile, analogi cu cei utilizați în procesul de reformare, permit hidrocracarea hidrocarburilor saturate din alimentare la un conținut al acestora în alimentare de circa 15% gr. Prin adoptarea unor condiții de operare specifice și cu un consum suplimentar de hidrogen se pot trata fracțiuni de la reformare cu conținut de hidrocarburi saturate mult mai ridicat.

La începutul ciclului, catalizatorul permite o mai bună apropiere de echilibru pentru toate hidrocarburile aromatice C_8. Astfel, pentru etilbenzen ea este de 90—95%. Activitatea catalizatorului de izomerizare scade în timp și totodată și apropierea de echilibru, dar mai repede pentru etilbenzen și *m*-xilen decît pentru ceilalți xileni. Pentru a compensa scăderea activității catalizatorului trebuie crescută progresiv temperatura. Dar creșterea de temperatură nu este favorabilă formării hidrocarburilor naftenice C_8 și ca urmare izomerizarea etilbenzenului scade, apropierea de echilibru a acestuia nedepășind 30—35% la sfîrșitul ciclului. Prin recircularea etilbenzenului netransformat concentrația sa în mediul de reacție crește în dauna celorlalți constituienți și în special a *p*-xilenului, a cărui producție se diminuează. La un moment dat, concentrația *p*-xilenului în efluent nu se poate menține nici măcar la nivelul corespunzător celui din alimentare. Cînd conținutul de *p*-xilen în efluent coboară sub 18% gr., este necesară oprirea instalației, îndepărtarea reciclului de aromate C_8 și repornirea în condiții inițiale de conținut în etilbenzen, după o prealabilă regenerare a catalizatorului. Regenerarea trebuie efectuată la intervale de timp de 8—16 luni prin arderea la temperaturi între 380 și 480°C și presiuni de 30—60 bar a cocsului depus. Se utilizează un amestec de azot cu puțin oxigen.

Principalele procedee care folosesc drept catalizatori de izomerizare metale nobile sînt procedeul *Octafining* elaborat de *ARCO-Engelhard*

Scanned with OKEN Scanner

Isomar dezvoltat de *U.O.P.* și *Isolene II* al lui *Toray*. Alte procedee ca, cel al *I.F.P.* utilizează tehnologii asemănătoare. O variantă a procedeului *ARCO-Engelhard* și anume *Octafining II* folosește un alt catalizator (O–750) cu o activitate mai bună și o selectivitate sporită față de *p*-xilen. Schemele de funcționare sînt asemănătoare. În figura 4.14 se prezintă schema procedeului *Octafining*, iar în tabelul 4.14 se arată performanțele acestui pro-

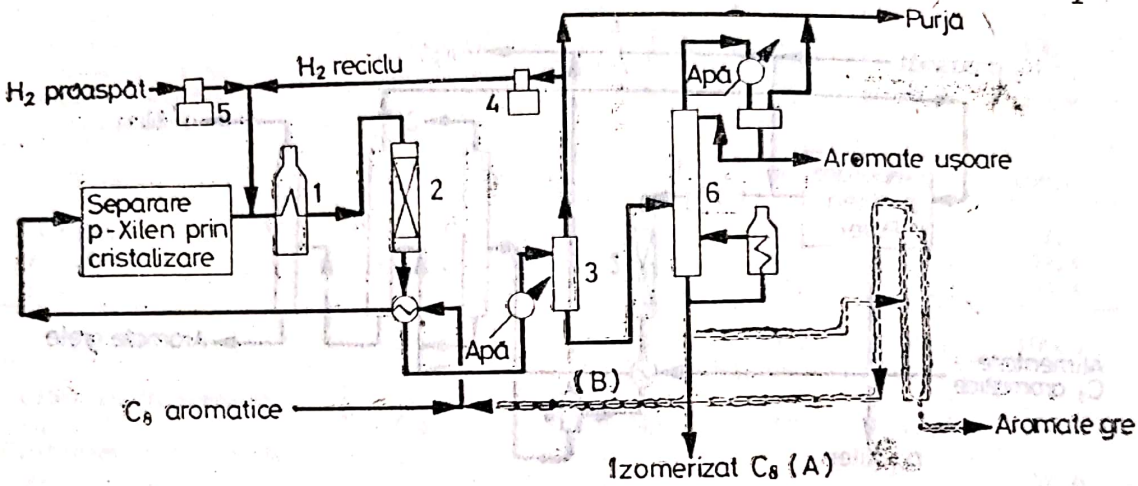


Fig. 4.14. Procedeul *Octafining* de izomerizare a xilenilor:
1 — cuptor de preîncălzire și vaporizare; *2* — reactor; *3* — separator faze; *4* — compresor H_2 recirculat; *5* — compresor H_2 proaspăt; *6* — coloană separare aromate ușoare.

Tabelul 4.14. **Performanțele procedeului Octafining de izomerizare a xilenilor**

Conținutul de etilbenzen în alimentare	Scăzut	Mediu	Ridicat	
Produsul urmărit	*o*- și *p*-xilen	*p*-xilen	*p*-xilen	*o*- și *p*-xilen
Compoziția alimentării [% gr]				
Etilbenzen	5,0	16,0	31,0	
p-Xilen	23,0	18,0	10,0	
m-Xilen	50,0	44,0	56,0	
o-Xilen	22,0	22,0	3,0	
Total:	100,0	100,0	100,0	
Hidrogen [100 %]	0,3	0,7	0,8	0,5
Produse:				
Parafine C_1–C_5	2,1	4,1	7,1	4,3
Benzen	0,8	2,1	3,6	3,1
Toluen	0,6	1,4	1,7	0,8
Naftene C_8	1,0	3,1	3,4	2,2
p-Xilen	44,0	86,9	80,3	44,0
o-Xilen	50,4	—	—	43,1
Aromate C_{9+}	1,4	3,1	4,7	3,0
Total:	100,3	100,7	100,8	100,5
Apropierea de echilibru [%]				
p-Xilen	60	60	60	60
o-Xilen	80	—	—	80

cedeu pentru diferite conținuturi de etilbenzen în alimentare și în funcție de produsul urmărit (*o*- și *p*-xilen sau numai *p*-xilen).

Procesul de izomerizare fiind integrat într-o instalație de separare a xilenilor (buclă de xileni), constituienții mai puțin valorificabili, respectiv etilbenzenul și *m*-xilenul se recirculă și ca atare nu apar în produse. Randamente în *o*- și *p*-xilen, așa cum rezultă din tabel, variază între 87,1 și

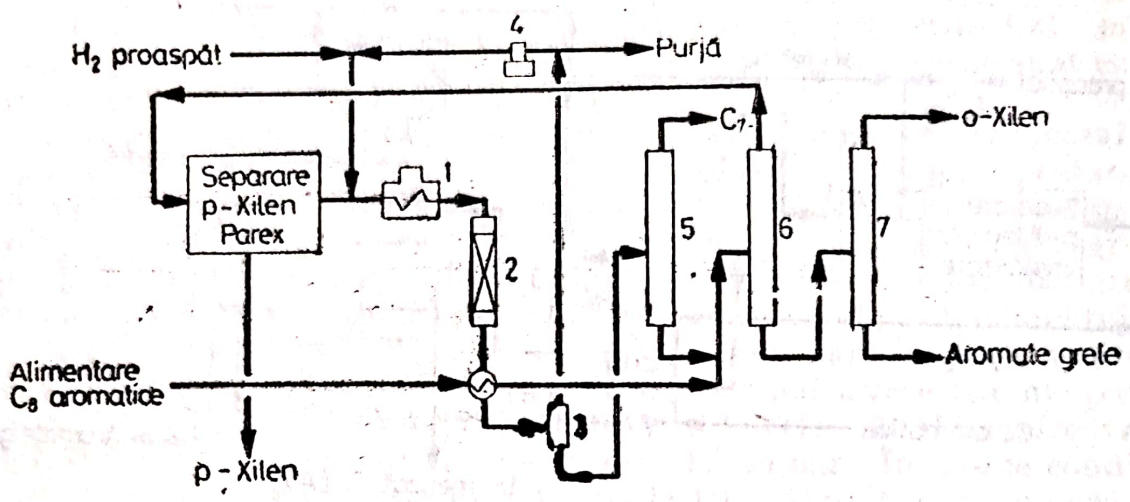


Fig. 4.15. Procedeul *Isomar* de izomerizare a xilenilor :
1 — cuptor ; *2* — reactor ; *3* — separator H_2 reciclu ; *4* — compresor H_2 reciclu ; *5* — coloană de deheptanizare ; *6* — coloană separare xileni ; *7* — coloană separare *o*-xileni.

94,4%. În cazul producerii numai de *p*-xilen, se recirculă și *o*-xilenul, iar randamentul în *p*-xilen este de 80,3 și respectiv 86,9.

În figura 4.15 se prezintă schema simplificată a procedeului *Isomar*. Reacția are loc într-un reactor cu pat fix de catalizator în prezența hidrogenului. Lichidul, după separarea hidrogenului care se recirculă, este fracționat în vederea îndepărtării fracțiunilor ușoare și grele, precum și a produșilor de cracare ce se formează prin degradarea hidrocarburilor saturate. Temperatura este de 400°C. Nu se adaugă compuși cloruraţi în catalizator. Peste 15 instalații folosind acest procedeu sînt în funcțiune. În tabelul 4.15 se arată performanțele acestui procedeu pentru cîteva cazuri de alimentare [24].

Alimentarea poate fi un amestec de aromate C_8 de la reformare sau piroliză. În cazul în care provine de la piroliza benzinei, amestecul conține circa 40% etilbenzen (cazul *B*) ceea ce nu este în detrimentul operării. De asemenea, alimentarea poate fi un extract aromatic (cazul *A*) sau o fracție conținînd pînă la 10% nearomate (cazul *C*). Se observă că la conținuturi în etilbenzen sub 8% gr. în alimentare, acesta nu se convertește.

c) **Catalizator pe bază de metale nenobile.** Acești catalizatori derivă din cei utilizați în procesul de hidrocracare. Se operează în prezență de hidrogen. Etilbenzenul este convertit în mică măsură. Se lucrează la temperaturi cuprinse între 370°C la începutul ciclului și 450°C la sfîrșit. Presiunea este de 15—30 bar, iar raportul hidrogen/hidrocarburi în alimentare de 4/1 pînă la 8/1. Catalizatorul este regenerabil. Nu există diferențe față de schema clasică de izomerizare. Principalele tehnologii folosind acest procedeu sînt : *Isoforming* elaborată de *Esso*, *Isomar* desvoltată de *U.O.P.* și *Isolene I* de *Toray*. În tehnologia *U.O.P.* se utilizează cata-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.15. **Performanţele procedeului Isomar de izomerizare a xilenilor**

Cazul	A		B		C	
	Alimentare	Efluent	Alimentare	Efluent	Alimentare	Efluent
Compoziţia [% gr]						
Nearomate	0,1	10,0	0,4	10,3	9,6	12,5
Benzen şi toluen	—	0,3	0,1	0,8	0,6	1,0
Aromate C_8	99,9	89,1	99,5	88,3	89,8	85,9
Aromate C_{9+}	—	0,6	—	0,6	—	0,6
Total :	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
p-Xilen	12,1	22,7	14,3	24,0	2,4	22,2
m-Xilen	75,3	57,7	73,1	55,5	71,6	54,4
o-Xilen	12,6	19,6	12,6	20,5	26,0	23,4
Total :	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Etilbenzen în aromate C_8 [%]	5,2	5,8	43,2	26,7	18,4	12,8
Etilbenzen convertit în xileni [%]	—	0	—	45,4	—	56,6
Pierderi de nuclee C_8 [%]	—	3,1	—	2,3	—	4,0

lizatori de metale nobile sau nenobile funcţie de conţinutul de etilbenzen în alimentare.

4.3.3. Comparaţia procedeelor

În tabelul 4.16 se prezintă comparativ procedeele de izomerizare a xilenilor cu catalizator de metale nobile în prezenţa hidrogenului. Alimen-

Tabelul 4.16. **Date comparative privind procedeele de izomerizare a xilenilor**

Procedeul	*Octafining* (*ARCO*)		*Isomar* (*U.O.P.*)		*Isolene* (*Toray*)		*I.F.P.*	
Separarea *p*-xilenului prin	Cristalizare		Parex		Aromax		Cristalizare	
1	2		3		4		5	
Capacitate de producţie [t/an]								
p-Xilen	100 000		100 000		100 000		300 000	
o-Xilen	25 000		25 000		25 000		—	
Alimentare [t/t]	(*A*)	(*B*)	(*A*)	(*B*)	(*A*)	(*B*)	(*A*)	(*B*)
de *o*- şi *p*-xilen	1,55	3,80	1,20	4,00	1,15	3,80	1,20	7,70
cu compoziţia, % gr								
— Etilbenzen	19,3	...	18,3	16,5	18,3	16,5	11,0	12,6
— *o*-Xilen	21,0	...	19,9	19,1	19,9	19,1	19,0	21,8
— *m*-Xilen	40,4	...	38,4	52,6	38,4	51,6	45,2	52,0
— *p*-Xilen	19,2	...	18,3	1,8	18,3	1,8	19,9	8,0
— Aromate C_{9+}	0,5	...	5,1	10,2	5,1	10,2	4,9	5,6

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel 4.16)

1	2	3	4	5
Hidrogen [t]	0,07	0,11	0,18	0,02
Subproduse [t]				
— Xileni amestec	0,40	—	—	—
— Gaz combustibil	0,12		0,20	0,02
— Aromate grele	0,09	0,29	0,09	0,04
— Aromate ușoare	0,06	0,02	0,04	0,15
Raport reciclu/C_8 proaspăt	2,75	3	3	7,7
Investiții [% față de *ARCO*]	100	107	125	285,7
Utilități pe tona de *o*- și *p*-xilen				
— Abur (30 at) [t]	—	—	1,0	1,05
— Energie electrică [kWh]	220	60	145	225
— Combustibil [10^6 kcal]	1,8	0,8	0,6	1,6
— Apă de răcire [m^3]	6	—	5	8

tarea este dată ca fracție C_8 proaspătă (*A*) și ca reciclu de la separarea *p*-xilenului (*B*) [21].

Investițiile cresc cu creșterea conținutului de etilbenzen în alimentare și cu scăderea raportului *o*-/*p*-xilen. Astfel, la un conținut de etilbenzen de 30% în loc de 20%, investițiile sînt mai mari cu 15%. În același raport scad investițiile la scăderea conținutului de etilbenzen la 10% în alimentare. În cazul în care pornind de la o alimentare de hidrocarburi C_8 cu 20% etilbenzen se dorește a se produce numai *p*-xilen, investițiile sînt cu circa 40% mai mari decît în cazul în care se produc *o*- și *p*-xilen în raport de 0,25/1.

BIBLIOGRAFIE

1. Iwamura, T., ș.a. — In : Bul. of the Japan Petr. Institute, vol. 13, nr. 1, mai 1971, p. 116—122.
2. Măcriș, V. — *„Ingineria derivaților etilenei și propilenei"*, Vol. I. Derivații etilenei, Ed. Tehnică, București, 1984, p. 428.
3. Granchio, P., ș.a. — In : Oil and Gas J., 69 (48), 1971, p. 62—69.
4. * * * — In : Hydr. Proc. vol. 62, nov. 1983, p. 159.
5. * * * I In : Hydr. Proc. vol. 64, nov. 1985, p. 177.
6. Doelp, H. C., ș.a. — In : Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 4 (1), 1965, p. 92—96.
7. * * * In : Petrochem. Eng., 1966, p. 69—70.
8. Cicalese, I. I. — In : Eur. Chem. News, Large Plants, 16, 1969, p. 72—78.
9. * * * — In : Ind. Eng. Chem., 54 (2), 1962, p. 28—33.
10. Craig, R. G., ș.a. — In : Erdoel Kohle, 18 (7), 1965, p. 527—531.
11. Lorz, W., ș.a. — In : Erdoel Kogle, 21 (10), 1968, p. 610—614.
12. Skibiack, G., Schwartz, W. A. — In Eur. Chem. News, Large Plants 26 sept. 1969, p. 102—106.
13. * * * — In : Ind. Eng. Chem., 54 (2), 1962, p. 28—33.
14. Asselin, G. F., ș.a. — In : Chem. Eng. Progr., 58 (4), 1962, p. 47—52.
15. * * * — In : Hydr. Proc. vol. 64, nov. 1985, p. 84.

Scanned with OKEN Scanner

5. SCHEME DE OPTIMIZARE A PRODUCȚIEI DE AROMATE BTX

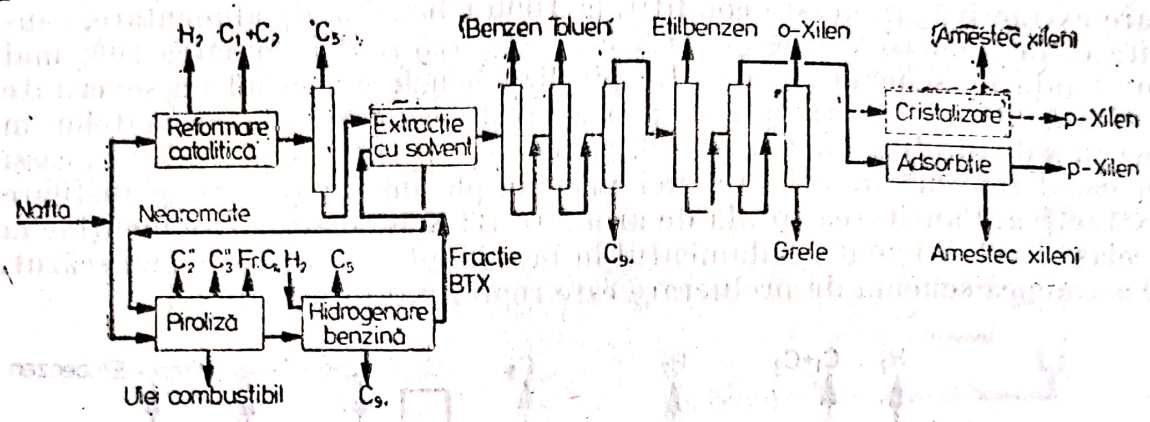
Pentru separarea aromatelor din benzinele de reformare catalitică și piroliză există numeroase alternative în funcție de conținutul de aromate din benzine, de distribuția acestora și de scopul urmărit privind utilizarea lor. Conținutul total de aromate și distribuția acestora variază în limite relativ largi în funcție de severitatea procesului, atît în cazul reformării catalitice, cît și în cazul pirolizei. Nu toți constituienții aromatici din fracția BTX își găsesc utilizare în cantitățile în care rezultă din proces. Astfel, există în general un deficit permanent de benzen, etilbenzen și adesea de *o*- și *p*-xilen, în timp ce toluenul și *m*-xilenul sînt în exces. Prin combinarea diverselor tehnici de prelucrare expuse în capitolele precedente se poate optimiza producția unor anumite hidrocarburi aromatice cerute pe piață.

În cazul în care benzina are un conținut ridicat de nearomate, separarea începe cu o extracție de aromate. Benzenul, toluenul și xilenii se separă prin fracționare. Dacă, din contra, conținutul în aromate al benzinei este foarte ridicat, se poate renunța la extracție și începe direct cu fracționarea.

În ceea ce privește separarea diferiților izomeri din fracția C_8, aceasta este funcție de scopul urmărit. În cazul în care se urmărește obținerea unui izomer, se separă mai întîi, printr-o tehnică în care randamentul de separare este maxim, izomerul care se găsește în concentrație cea mai mare în amestec, urmată de separarea izomerului dorit. Ceilalți izomeri se supun procesului de izomerizare și după stabilirea echilibrului, amestecul se recirculă la separare, astfel încît, în final, se obține numai izomerul dorit. Cantități mici de produse secundare ce se formează trebuie îndepărtate continuu. În acest caz, capacitatea treptelor următoare este funcție de capacitatea de separare a primei trepte, întrucît izomerizarea decurge cu atît mai repede cu cît amestecul se îndepărtează de condițiile de echilibru ca urmare a unui randament de separare corespunzător în prima treaptă.

Alegerea tehnicii de separare în prima treaptă are o mare importanță. În cazul în care interesează recuperarea unui singur izomer, ceilalți izomeri utilizîndu-se ca adausuri în carburanți sau drept solvenți, se poate folosi și o tehnică ce conduce la un randament de recuperare mai scăzut [1]. De exemplu, la separarea *p*-xilenului prin cristalizare se poate realiza un grad de recuperare maxim de 65%, ca urmare a formării amestecului eutectic. Utilizînd două trepte de cristalizare se poate recupera *p*-xilenul la puritatea cerută [2]. Un randament mai ridicat (mai mare de 85%)

se obţine utilizînd tehnica adsorbţiei în fază lichidă pe site moleculare. Separarea în prima treaptă a constituientului cu concentraţia cea mai mare din amestec, respectiv a *m*-xilenului, are avantajul că treptele următoare de fracţionare pot fi dimensionate la o capacitate mai mică [3]. Etilbenzenul se separă mai greu de *p*-xilen datorită punctelor de fierbere apropiate (diferenţa între punctele de fierbere de numai 2,1°C), în comparaţie



Kig. 5.1. Schema clasică de prelucrare pentru producerea aromatelor.

cu *m*-xilenul, faţă de care diferenţa de punct de fierbere este de 2,9°C. Din această cauză, *p*-xilenul produs trebuie purificat prin cristalizare.

În figura 5.1 se prezintă schema clasică de prelucrare a benzinelor aromatice. Benzina de la reformare catalitică, după depentanizare, este supusă extracţiei cu solvenţi. Nearomatele, care reprezintă rafinatul sînt recirculate în alimentarea instalaţiei de piroliză. Benzina de piroliză, după o fracţionare prealabilă şi hidrogenare în vederea îndepărtării olefinelor şi diolefinelor, se trimite sub formă de fracţie BTX la extracţia aromatelor cu solvenţi. Din extract se separă prin fracţionare benzen şi toluen de puritatea cerută de consumatori şi o fracţie C_8 care este tratată în continuare. Din fracţia C_8 se separă mai întîi prin superfracţionare etilbenzenul, apoi *o*-xilenul. Din amestecul de *p*- şi *m*-xilen primul se separă prin cristalizare sau adsorbţie selectivă.

Această schemă clasică se utilizează atunci cînd benzinele au un conţinut ridicat de nearomate. Acesta este cazul cînd instalaţia de reformare catalitică este operată în condiţii mai puţin severe (cifra octanică a benzinei de 95), iar instalaţia de piroliză funcţionează cu severitate medie (26—28% etilenă), concentraţia în aromate a benzinei de piroliză fiind de 55—60%. În aceste condiţii, admiţînd că alimentarea instalaţiei de reformare catalitică o constituie benzina medie cu interval de fierbere 75—140°C, la 1000 t benzină se obţine o cantitate de aromate din seria BTX de 465 t, din care 62 t benzen, 40 t etilbenzen, 35 t *p*-xilen, 47 t *o*-xilen, 181 t toluen şi 102 t amestec xileni. La piroliză cu aceeaşi benzină de alimentare (inclusiv nearomatele de la reformare) se obţine din 1000 t benzină circa 140 t fracţie BTX, din care 70 t benzen. Cantitatea de xileni este de circa 14 t.

Prin înlocuirea tehnicii de cristalizare cu adsorbţie selectivă pe site moleculare se obţine un plus de 11 t *p*-xilen pornind de la aceeaşi bază.

Faţă de această schemă, pentru creşterea producţiei de aromate şi o valorificare mai bună a aromatelor conţinute se utilizează diferite alternative de prelucrare după scopul urmărit.

Scanned with OKEN Scanner

a) **Maximum de aromate.** Randamentul în hidrocarburi aromatice la reformarea catalitică a benzinei poate fi ameliorat folosind în ultima fază un reactor la temperatură ridicată în care are loc o reformare regenerativă (cifra octanică a benzinei 90). Se obține astfel un concentrat aromatic care permite separarea toluenului și xilenilor în amestec la purităţile necesare prin simplă.fracționare, iar purificarea benzenului — prin distilare extractivă. În aceste condiții, la 1000 t benzină de alimentare, cantitatea de aromate din seria BTX crește la 515 t, deci cu circa 10% mai mult față de schema clasică. La piroliza benzinei lucrînd cu severitate ridicată (31—33% etilenă) se poate crește concentrația aromatelor în benzina de piroliză pînă la 80—82%, ceea ce permite separarea lor, ca și în cazul reformării, prin tehnici mai simple de fracționare și distilare extractivă. Cantitatea totală de aromate BTX în acest caz se menține la același nivel, întrucît randamentul în benzina de piroliză este mai scăzut. O asemenea schemă de prelucrare este reprezentată în figura 5.2.

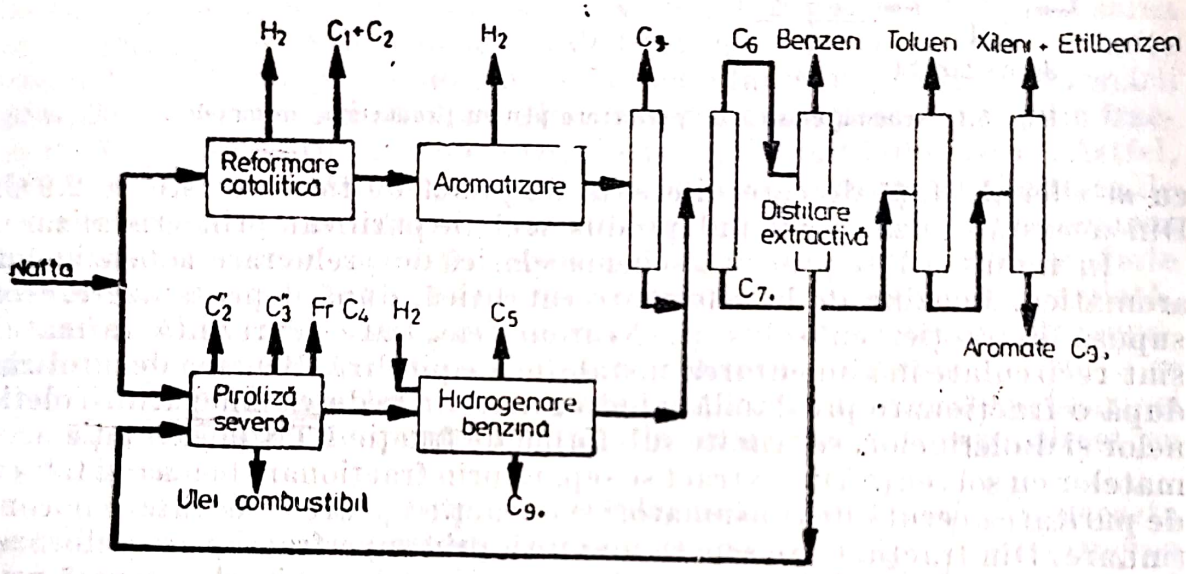


Fig. 5.2. Schema de prelucrare cu maximum de aromate.

Se poate imagina chiar o schemă în care benzina de piroliză este supusă unui proces de reformare (aromatizare), evitîndu-se astfel faza de hidrogenare a benzinei de piroliză. O astfel de schemă nu a fost însă realizată practic.

b) **Maximum de benzen.** În cazul în care se dorește a se obține în special benzen, aromatele C_{7+} se convertesc prin desalchilare în benzen. Acest tratament se poate aplica în special benzinei de piroliză unde conținutul de C_8 este mai scăzut și deci consumul de hidrogen este mai coborît. În cazul cînd conținutul de aromate în benzine de piroliză este de peste 80%, se poate renunța la extracția cu solvent. Odată cu hidrodesalchilarea aromatelor are loc și hidrocracarea nearomatelor, evident cu un consum sporit de hidrogen. Se obține în acest caz întreaga cantitate de aromate sub formă de benzen, respectiv la 1000 t benzină de alimentare se obține circa 130 t benzen. În cazul reformatului nu se poate renunța la extracția cu solvent, întrucît acesta are un conținut mai ridicat de nearomate. În schimb fracția C_{7+} după separarea benzenului este supusă desalchilării catalitice obți-

Scanned with OKEN Scanner

nîndu-se în acest caz la 1000 t benzină, circa 350 t benzen. O asemenea schemă este reprezentată în figura 5.3.

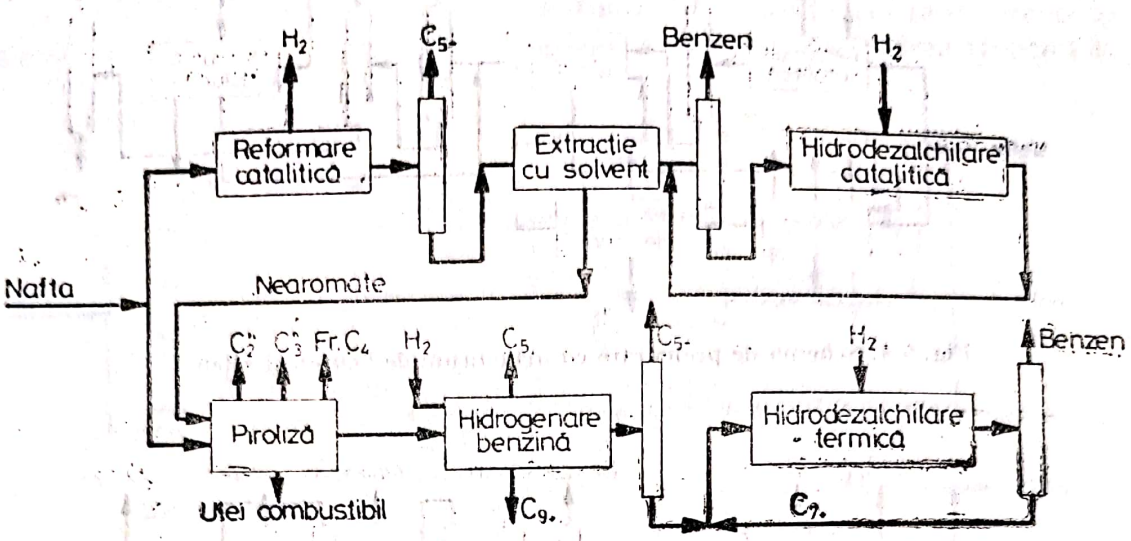


Fig. 5.3. Schema de prelucrare cu maximum de benzen.

Dezavantajul principal al acestei scheme este că se pierde o cantitate valoroasă de xileni. Din această cauză o asemenea schemă nu se aplică, de regulă, în cazul reformatului. În cazul benzinei de piroliză această schemă este frecvent utilizată (așa zisă desalchilare BTX), dar în general este precedată de o hidrogenare a benzinei. Ea prezintă desavantajul că, dat fiind conținutul mare de benzen în alimentare, se încarcă în mod inutil reactorul de desalchilare, deși benzenul joacă rolul de diluant pentru preluarea căldurii de reacție. Desavantajul se accentuează mai ales cînd instalația de piroliză este operată în condiții severe, în care caz conținutul de benzen în fracția BTX este ridicat.

c) **Maximum de benzen și xileni.** O asemenea schemă prezentată în figura 5.4 ia în considerare dismutarea toluenului. Se obține astfel simultan o cantitate suplimentară de benzen și xileni într-un raport ce poate fi variat în cazul în care există disponibil de trimetilbenzen. La 1000 t benzină se obține în acest caz 135 t benzen și 325 t xileni în cazul reformatului și 81 t benzen cu 45 t xileni în cazul benzinei de piroliză.

Într-o asemenea schemă de prelucrare, dismutarea toluenului poate fi asociată sau nu cu izomerizarea xilenilor.

d) **Maximum de *o*- și *p*-xilen.** Pentru a realiza acest deziderat se lucrează, de regulă, în așa zisă „buclă aromatică" conform figurii 5.5. În acest caz etilbenzenul, care este un produs cerut pe piață, se recuperează integral. La 1000 t benzină de alimentare se obțin aceleași cantități de benzen, toluen, etilbenzen ca și în schema clasică de prelucrare, în schimb se obțin 85 t *p*-xilen și respectiv 86 t *o*-xilen.

Într-un alt caz, prezentat în figura 5.6 etilbenzenul nu se recuperează, ci este izomerizat la xileni. În acest caz, întreaga fracție C_8 este supusă prelucrării prin adsorbție selectivă și izomerizare, fără o separare prealabilă a etilbenzenului și *o*-xilenului prin fracționare. Prin izomerizarea etilbenzenului se obține un plus de xileni, respectiv de *o*- și *p*-xilen de circa 38 t.

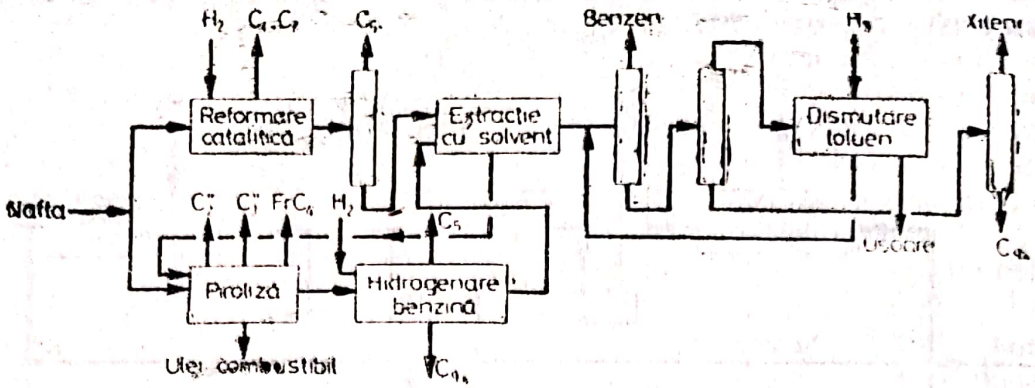


Fig. 5.4. Schema de prelucrare cu maximum de benzen și xileni.

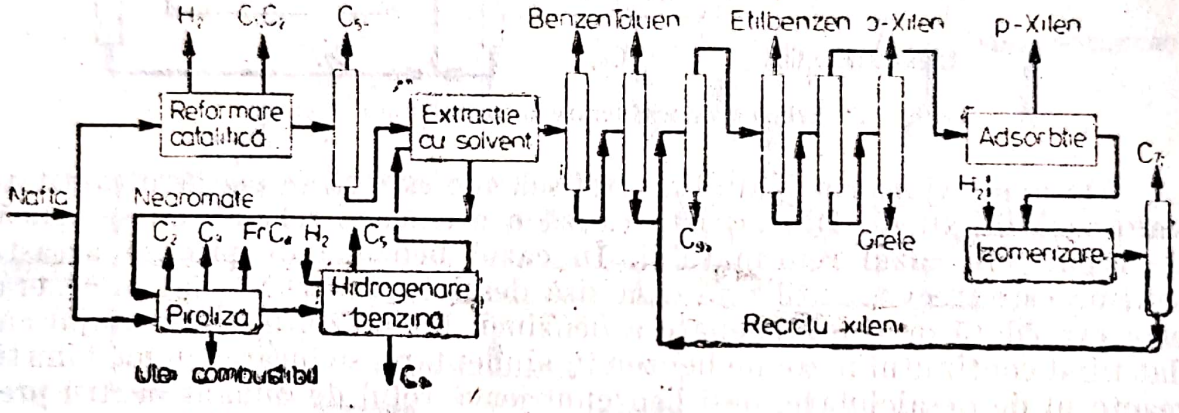


Fig. 5.5. Schema de prelucrare cu buclă aromatică cu producție de etilbenzen.

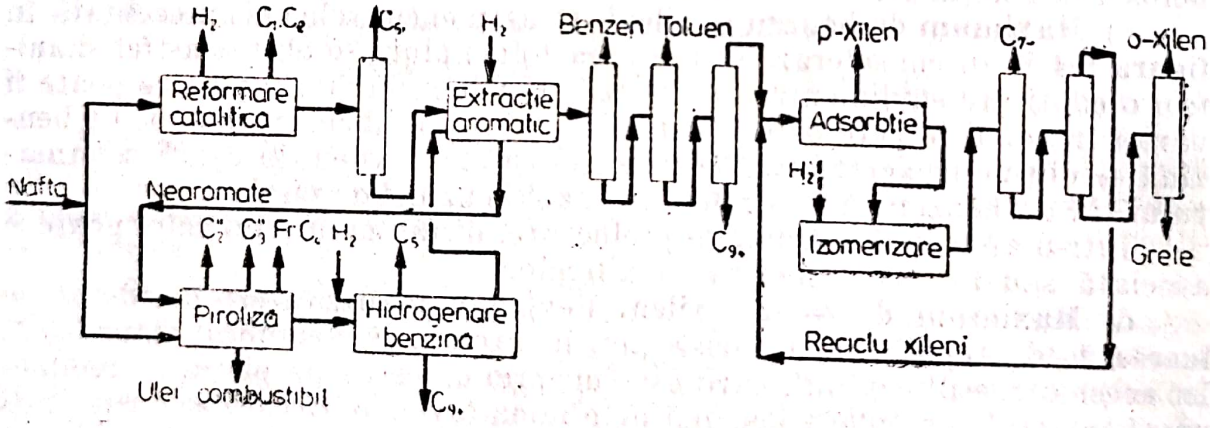


Fig. 5.6. Schema de prelucrare cu buclă aromatică fără producție de etilbenzen.

Această schemă prezintă însă dezavantajul că se pierde etilbenzenul, care este un produs valoros pentru fabricația de stiren. În schimb se evită faza de superfracționare pentru separarea etilbenzenului, ceea ce conduce la economii de energie.

O altă schemă pentru maximizarea producției de *o*- și *p*-xilen include și dismutarea toluenului așa cum se arată în figura 5.7.

Scanned with OKEN Scanner

Față de schemele de mai sus, această alternativă conduce la o cantitate de *p*-xilen de 146 t și respectiv de *o*-xilen de 147 t.

O schemă care poate conduce, în final, la o producție mare de *o*- și *p*-xilen pornește de la o altă succesiune a fazelor. În prima treaptă se

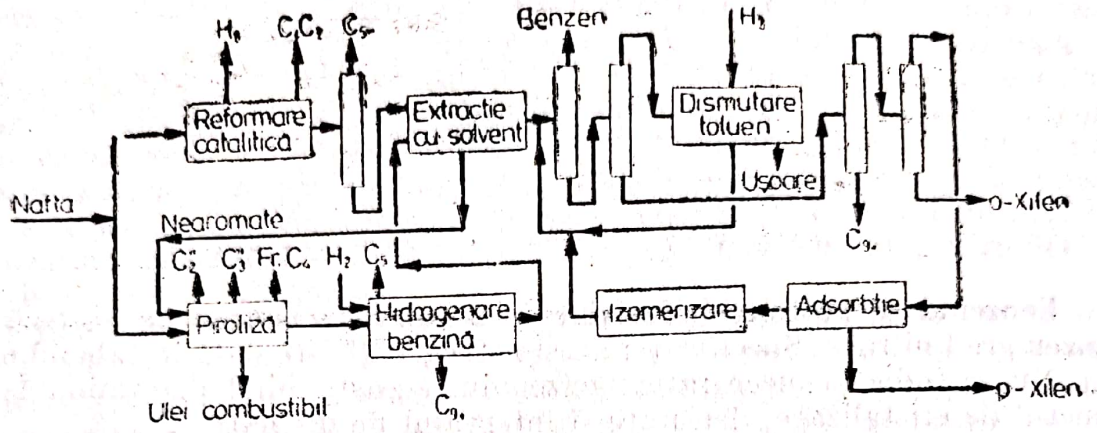


Fig. 5.7. Schema de prelucrare cu maximum de *o*- și *p*-xilen.

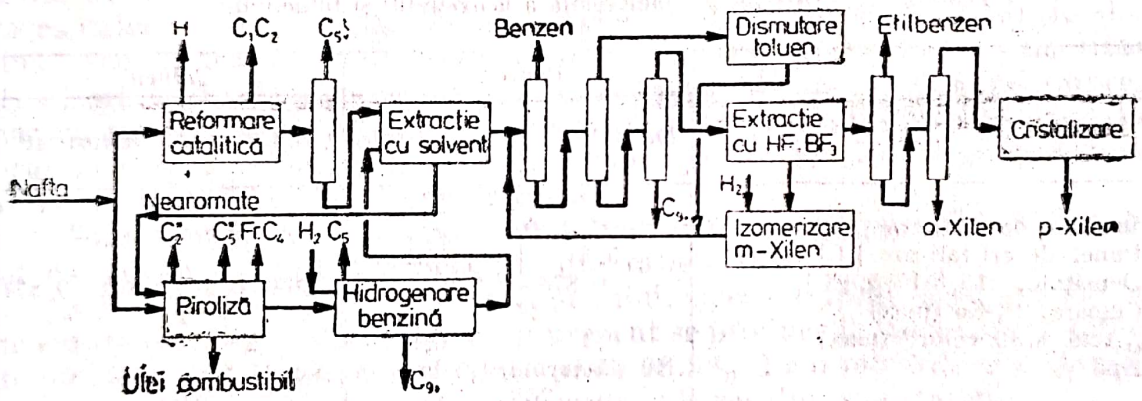


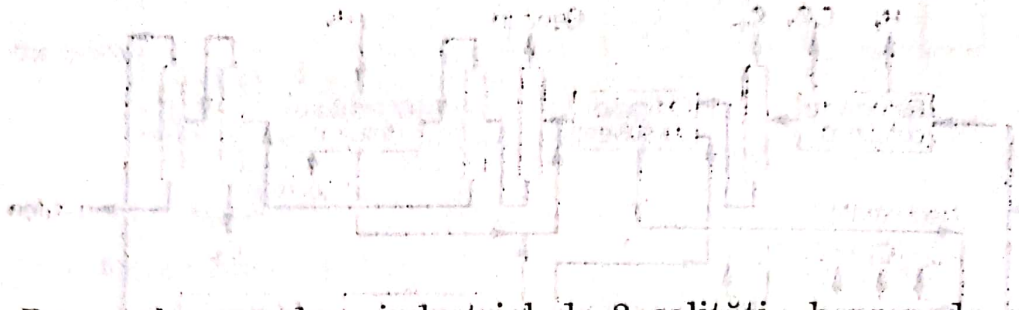
Fig. 5.8. Schema de prelucrare cu separare preliminară a *m*-xilenului.

separă din amestecul de aromate C_8 *m*-xilenul cu $HF-BF_3$ conform figurii 5.8. Toluenul și *m*-xilenul pot fi prelucrate mai departe prin dismutare, respectiv prin izomerizare.

BIBLIOGRAFIE

1. Atkins, R. S. — In : Hydr. Proc., vol. 49, nov. 1970, p. 127—130.
2. Ritzer, H. — In : Erdoel Kohle Erdgas Petrochem. Brennst. Chem., 26, 1973, p. 327—331.
3. König, G. — In : Erdoel Kohle Erdgas Petrochem. Brennst. Chem., 26, 1973, p. 323—327.

6. SPECIFICAȚIA PRODUSELOR BTX. CARACTERISTICI FIZICE



Benzenul se produce industrial de 2 calități : benzen de sinteză și benzen grad nitrare. Specificația acestor 2 calități este dată în tabelul 6.1. [1]. Nu se indică concentrația benzenului aceasta fiind determinată de punctul de cristalizare, densitate și intervalul de distilare [2], [3].

Tabelul 6.1. **Specificația comercială a benzenului și toluenului**

Caracteristici	Benzen		Toluen	
	De sinteză	Grad nitrare	Grad nitrare	Industrial
Interval de distilare [°C]	0,6		0,6—0,8	2
Punct de cristalizare [°C] (min)	5,3	5,2	—	—
Densitate, 15,5/15,5 [°C]	0,878—0,880		0,869—0,872	0,864—0,874
Culoare, Pt-Co (max)	20		20	
„Acid wash color" (max)	0,1	0,2	2	4
Apă	Nu dă turbulență la 20°C		Nu dă turbulență la 20 C	
Sulf total [ppm] (max.)	1	100	4	—
Hidrogen sulfurat	Lipsă		Lipsă	
Aciditate liberă	Lipsă		Lipsă	
Nearomate [% gr] (max.)	0,2		0,2	—
Reziduu [mg/100 ml] (max)	2		5	—

Conform specificațiilor interne ale producătorilor, benzenul nu trebuie să conțină mai mult de 100 ppm nearomate, iar punctul de congelare este de 5,5°C. [4].

Determinarea benzenului și a impurităților prezente în benzen se face folosind cromatografia de gaze [2]. Prin această metodă se obține analiza unei probe de benzen în cîteva minute.

S-a arătat cromatografic că benzenul cu interval de distilare mai mic decît 1°C, nu conține impurități ca : parafine, cicloparafine, olefine și toluen în cantitate mai mare de 0,1—0,2%. Fiecare din hidrocarburile de mai sus influențează intervalul de distilare. Apa conținută în benzen mărește intervalul de distilare. În special proba „*acid wash color*" este foarte sensibilă. Ea constă în observarea efectului adăugării de acid sulfuric 96% în proba de benzen și comparînd culoarea stratului de acid cu culori standard.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel se determină urme de impurităţi ca de exemplu olefine, care formează cu acid sulfuric compuşi de culoare închisă. O valoare pentru *„acid wash color"* de pînă la 2 arată un conţinut de 0,002% ciclopentadienă, 0,01% metilpentadienă sau 0,1% ciclohexan în benzen. Apa prezentă în benzen nu afectează punctul de solidificare, întrucît proba pentru determinarea acestuia este saturată cu apă. Culoarea este o indicaţie aproximativă privind contaminanţii. Ea se măsoară prin comparare vizuală în tuburi *Nessler* cu o soluţie apoasă de bicromat de potasiu sau cu culori standard platină-cobalt. Benzenul provenit din surse petroliere nu conţine decît urme de compuşi cu sulf. El nu se spală cu acid sulfuric ci se tratează cu pămînt decolorant (vezi cap. 4.2). Ca atare proba de aciditate nu este necesară. Testul pentru compuşi cu sulf este doar calitativ. Ca indicator pentru H_2S se foloseşte hîrtie cu acetat de Pb, iar pentru SO_2 — hîrtie cu iod şi amidon.

Benzenul în aer se determină prin mai multe metode [5], [6]. a) absorbţie în ultraviolet, într-un solvent cu greutate moleculară mare prin care se trece aer. b) congelarea benzenului din aerul aspirat şi adăugare de soluţie de sulfat feros şi apă oxigenată pentru a da o culoare brună sau un precipitat negru, care se compară cu o culoare standard ; c) nitrarea benzenului absorbit dintr-un anumit volum de aer la *m*-dinitrobenzen şi măsurarea culorii violet ce apare la adăugare de etil metil cetonă în soluţie alcalină sau titrarea *m*-dinitrobenzenului cu soluţie de clorură de titan, d) adsorbţia benzenului dintr-un anumit volum de aer pe silicagel impregnat cu reagent acid sulfuric-formaldehidă şi măsurarea culorii portocalie-brună ce se formează şi e) trecerea aerului printr-un adsorber cu cărbune activ şi cîntărirea benzenului adsorbit.

Toluenul este comercializat ca toluen grad nitrare şi industrial (folosit ca solvent) avînd specificaţiile din tabelul 6.1.

Nu se indică concentraţia toluenului, aceasta fiind determinată de densitate şi interval de distilare. În prezent se produce în mod curent toluen de puritate 99,8% şi total aromate peste 99,9%. La o puritate atît de ridicată conţinutul de nearomate este mult sub cel din specificaţie.

Etilbenzenul apt pentru a fi utilizat la fabricarea stirenului are specificaţia de mai jos :

Etilbenzen, % gr	=	99,5 — 99,9
Nearomate, % gr	=	0,02 — 0,16
Benzen, % gr	=	0,02 — 0,06
Toluen, % gr	=	0,01 — 0,09
Dietilbenzen, % gr	=	0,01 — 0,12
Izopropilbenzen, % gr	=	0,01 — 0,07
Indice de brom, mg/100 g	=	1 — 3
Distilare, °C		
— iniţial	=	135,3 — 135,5
— final	=	136,0 — 137,3
— interval	=	0,7 — 1,9
Sulf, ppm gr. (max.)	=	1 — 1,3

Se observă o puritate ridicată a etilbenzenului. Conţinutul de dietilbenzen şi izopropilbenzen este scăzut, întrucît aceste impurităţi sînt nedorite la fabricarea stirenului, ele conducînd la divinilbenzen şi α-metilstiren.

Scanned with OKEN Scanner

Xilenii comercializaţi au specificaţia din tabelul 6.2. *m*-Xilenul este comercializat mai puţin frecvent. Pentru utilizare în diferite procese este necesară o puritate de 95—96%. Prin fracţionarea filtratului de la cristalizarea *p*-xilenului se obţine *m*-xilen de concentraţie 80—90%, suficient pentru oxidarea la acid izoftalic. Calităţile *p*- şi *o*-xilenului sînt corespunzătoare fabricării DMT-ului, respectiv a anhidridei ftalice.

Tabelul 6.2. **Specificaţia comercială a xilenilor**

Caracteristici	*o*-Xilen		*p*-Xilen		*m*-Xilen
Concentraţie [% gr]	96,0	99,0	99,1	99,4	95,4
Interval de distilare [°C]	2	1	1	1	1
Punct de topire [°C]	—	−25,5	—	13,1	—
Densitate, 15,5/15,5 [°C]	0,885	0,883	0,867	0,865	0,869
Culoare, Pt-Co (max)	20		20		20
Acid wash color (max)	2		1		—
Indice de brom (max)	200		200		—
Sulf total [ppm] (max)	10—15		10—15		10—15
Aciditate liberă	Lipsă		Lipsă		Lipsă
Alte aromate C [% gr] (max)	3,0	0,9	0,8	0,55	4,4
Alte aromate [% gr] (max)	0,8				
Nearomate [% gr] (max)	0,2	0,1	0,1	0,05	0,2

Caracteristicile fizice al aromatelor din seria BTX sînt date în tabelul 6.3.

Alte proprietăţi ale aromatelor C_6—C_8 sînt prezentate în tabelul 6.4, iar în tabelul 6.5 se prezintă presiunile de vapori ale aromatelor C_6—C_8.

Tabelul 6.3. **Caracteristici fizice ale aromatelor C_6—C_8**

Aromate C_5 — C_8	Densitate la 20°C	Temperatura [°C]		Indice de refracţie, n_D^{20}	Valori critice		
		de fierbere	de congelare		Densitate [g/cm³]	Presiune [bar]	Temperatură [°C]
Benzen	0,78901	80,099	+5,533	1,50112	0,309	48,9	−11,0
Toluen	0,86694	110,626	−94,991	1,49693	0,291	40,7	4,0
Etilbenzen	0,86690	136,186	−94,975	1,49588	0,286	37,4	15,0
o-Xilen	0,88020	144,411	−25,182	1,50545	0,288	36,6	17,0
m-Xilen	0,86417	139,104	−47,872	1,49722	0,286	37,0	23,2
p-Xilen	0,86105	138,359	+13,263	1,49582	0,286	36,5	25,0

Pentru benzen se dau mai jos unele proprietăţi suplimentare:

— Căldură specifică a lichidului, J/g la 20°C = 1,708
40°C = 1,763

— Căldura specifică a vaporilor, J/g la 100°C = 1,260
200°C = 1,394

— Conductivitatea termică, W/m K la 20°C = 14,58
50°C = 14,06

— Viscozitate, m Pa s la 20°C = 0,654
50°C = 0,499

— Solubilitate la 25°C Apă în benzen = 0,066
Benzen în apă = 0,113

În tabelele 6.6—6.12 se prezintă amestecurile azeotrope pe care le formează aromatele C_6—C_8.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.4. **Proprietăți ale aromatelor $C_6 - C_8$**

Aromate $C_6 - C_8$	Căldura de vaporizare la : [kJ/mol]		Căldura de topire, [J/g]	Entalpie de formare [kJ/mol]	Entalpie de ardere [kJ/mol]	Entropie, [J/mol]	Conductivitate electrică, $[cm^{-1}]\ \Omega^{-1}$
	25°C	T_f					
Benzen	—	33,9	125,9	−49,04	−3275,3	—	$3,8 \cdot 10^{-14}$
Toluen	38,0	33,5	71,8	8,08	−3911,3	219,9	$2-7 \cdot 10^{-13}$
Etilbenzen	42,3	36,0	96,9	−12,46	−4566,6	255,5	
o-Xilen	43,5	36,9	128,2	−24,40	−4570,7	247,7	
m-Xilen	42,7	36,4	109,0	−25,42	−4556,9	252,5	$< 10^{-15}$
p-Xilen	42,6	36,1	161,2	−24,32	−4559,8	246,8	

Tabelul 6.5. **Presiunile de vapori ale aromatelor $C_6 - C_8$**

Presiune [mm Hg]	Temperatura [°C]					
	Benzen	Toluen	Etilbenzen	*p*-Xilen	*m*-Xilen	*o*-Xilen
10	−15,58	6,36	25,88	27,32	28,24	32,14
20	− 4,72	18,38	38,60	40,15	41,07	45,13
30	2,34	26,03	46,69	48,31	49,23	53,38
40	7,57	31,76	52,75	54,42	55,33	59,56
50	11,821	36,294	57,657	59,363	60,297	54,558
60	15,410	40,304	61,789	63,535	64,437	68,778
80	21,305	46,733	68,596	70,383	71,277	75,704
100	21,085	51,940	74,105	75,931	76,818	81,314
150	35,272	61,942	84,687	86,583	87,457	92,085
200	42,221	69,498	92,640	94,626	95,483	100,217
300	52,670	80,836	104,703	106,719	107,551	112,441
400	60,614	89,484	113,823	115,887	116,669	121,700
500	67,093	96,512	121,266	123,366	124,159	129,267
600	72,616	102,510	127,603	129,732	130,508	135,700
700	77,454	107,757	133,152	135,304	136,065	141,332
800	81,776	112,440	138,106	140,278	141,025	146,359
900	85,694	116,684	142,595	144,787	145,517	150,912
1000	89,28	120,57	146,71	148,91	149,63	155,08
1200	95,71	127,52	154,66	156,29	156,98	162,53
1005	103,94	136,42	163,47	167,63	166,39	172,07

Tabelul 6.6. **Azeotropi binari ai benzenului**

Componentă B	Benzen [% gr]	Temperatura de fierbere [° C]
1	2	3
Apă	91,7	69,25
Acid formic	31,0	71,05
Alcool metilic	60,4	58,34
Acetonitril	60,0	73,7
Acid acetic	98,0	80,5
Alcool etilic	67,6	68,24
Acrilonitril	53,0	73,3
Alcool alilic	82,6	76,75
Alcool iso-propilic	66,7	71,92

Scanned with OKEN Scanner

1	3	2
Alcool n-propilic	83,1	77,12
Acetat de etil	6,0	76,95
Alcool iso-butilic	80,7	79,84
Alcool sec-butilic	84,0	78,8
Ciclohexan	55,0	77,5
Ciclohexenă	85,0	80,0
n-Hexan	5,0	68,87
n-Heptan	99,3	80,10

Tabelul 6.7. **Azeotropi tesnari ai benzenului**

Componenta A	Componenta B	Benzen [% gr]	% gr. B	Temperatura de fierbere azeotrop [°C]
Apă	Alcool etilic	74,1	7,4	64,86
Apă	Alcool alilic	82,1	8,6	68,3
Apă	Alcool *n*-propilic	82,4	8,6	68,48
Apă	Alcool *iso*-propilic	73,8	7,5	66,51
Apă	Alcool *iso*-butilic	85,55	8,63	69,0
Apă	Acetonitril	68,5	8,2	66,0
Cloroform	*1, 2*-Dicloretan	66,4	5,0	79,2

Tabelul 6.8. **Azeotropi binari ai toluenului**

Componenta B	Toluen [% gr]	Temperatura de fierbere azeotrop [°C]
Apă	86,5	84,1
Alcool metilic	31,0	63,8
Alcool etilic	32,0	76,7
Alcool *iso*-propilic	42,0	80,6
Alcool *n*-propilic	57,0	92,6
Alcool *n*-butilic	68,0	105,5

Tabelul 6.9. **Azeotropi ai etilbenzenului (T_f = 136,2 C)**

Componenta B	Etilbenzen [% gr]	Temperatura de fierbere azeotrop [°C]
Apă	67	33,5 (la 60 mm Hg)
Acid formic	32	94,0
Acid acetic	34	114,65
Acid propionic	72	131,1
Acid butiric	96	135,8
Alcool *n*-butilic	33	114,8
Alcool *iso*-butilic	20	107,2
2-Etilhexanol	52	127,8
Alcool *iso*-amilic	51	125,9
n-Octan	12	125,6

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.10. **Azeotropi ai *p*-xilenului (T_f = 138,4 C)**

Componenta B	*p*-Xilen [% gr]	Temperatura de fierbere azeotrop [°C]
Acid formic	30	95
Acid acetic	28	115,25
Acid propionic	66	132,5
Acid butiric	94,5	137,8
Alcool *n*-butilic	32	115,7
Alcool *iso*-butilic	17	107,5
2-Etilhexanol	50	128,6
Alcool *iso*-amilic	42	125,5

Tabelul 6.11. **Azeotropi ai *m*-xilenului (T_f = 139 C)**

Componenta B	*m*-Xilen [% gr]	Temperatura de fierbere azeotrop [°C]
Apă	64,2	92,0
Acid formic	28,2	92,8
Acid acetic	27,5	115,35
Acid propionic	64,5	132,65
Acid butiric	94,0	138,5
Alcool *n*-butilic	28,5	116,5
Alcool *iso*-butilic	14,5	107,78
2-Etilhexanol	49,0	128,85
Alcool *iso*-amilic	48,0	125,5

Tabelul 6.12. **Azeotropi ai *o*-xilenului (T_f = 143,6 C)**

Componenta B	*o*-Xilen [% gr]	Temperatura de fierbere azeotrop [°C]
Acid formic	26	95,5
Acid acetic	24	116,0
Acid propionic	57	135,4
Acid butiric	90	143,0
Alcool *n*-butilic	25	116,8
Alcool *iso*-butilic	nu formează	
2-Etilhexanol	45	130,8
Alcool *iso*-amilic	48	127,0

BIBLIOGRAFIE

1. Trefny, F. — In: Brennst. Chem., 47 (8), 1966, p. 235—242.
2. Kirk-Othmer — "*Encyclopedia of Chemical Technology*", John Wiley and Sons, Inc., 1964, vol. 3, p. 391—394.
3. Jackson, W. K., ş.a. — In: Petr. Process., 9, 1954, p. 233—237.
4. Ullmann — "*Encyklopädie der technischen Chemie*", Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr., 1974, vol. 8, p. 407—408.
5. Jacobs, M. B. — "*The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents*", Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1944, p. 400—415.
6. Browning, E. — "*Toxicity of Industrial Organic Solvents*", Chem. Publishing Co., Inc., N. Y., 1953, p. 6—8.

Scanned with OKEN Scanner

7. DEPOZITARE. PERICOLE. TOXICITATE

Hidrocarburile aromatice din seria BTX sînt lichide inflamabile făcînd parte din grupa A clasa I de pericol de incendiu, cu excepţia *m*- şi *p*-xilenului, care se încadrează în clasa II. În tabelul 7.1 se prezintă proprietăţile aromatelor C_6-C_8 legate de pericolul de incendiu şi explozie. În special benzenul este foarte volatil şi extrem de inflamabil. Vaporii de benzen formează uşor cu aerul amestecuri explozive.

Tabelul 7.1. **Proprietăţile aromatelor C_6-C_8 legate de pericolul de incendiu şi explozie**

Aromate C_6-C_8	Temperatura [°C]		Limite de explozie	
	Inflamabilitate	Aprindere	Inferioară	Superioară
Benzen	−11,0	595	1,4	6,7
Toluen	4,0	552	1,4	6,7
Etilbenzen	15,0	460	1,0	—
o-Xilen	17,0	502	1,0	6,0
m-Xilen	23,2	562	1,1	7,0
p-Xilen	25,0	500	1,1	7,0

Rezervoarele de depozitare şi conductele de benzen şi *p*-xilen trebuie prevăzute cu încălzire, întrucît aceste produse congelează la +5,5 şi respectiv +13,2°C. În acest scop se poate utiliza un agent de încălzire în circuit închis, cum ar fi bunăoară etilenglicol. Conductele se pot realiza cu manta sau însoţite. Ele trebuie izolate împreună cu însoţitorii. În interiorul rezervoarelor agentul de încălzire lichid va fi introdus printr-o serpentină montată pe fundul rezervorului. Nu este necesară izolarea la exterior a rezervorului. Deoarece hidrocarburile aromatice nu sînt corozive, pentru confecţionarea rezervoarelor şi conductelor se poate utiliza oţel obişnuit.

Transportul benzenului se face în cisterne prevăzute, de asemenea, cu încălzire. Chiar şi conductele subterane de transport vor fi prevăzute cu însoţire, întrucît punctul de congelare al acestuia este superior temperaturii din sol în timpul iernii.

Benzenul este un toxic înşelător şi cel mai periculos dintre hidrocarburi. Este înşelător, întrucît are un miros aromatic, mai degrabă plăcut. El poate fi considerat ca prototipul unui toxic profesional. Acţiunea sa acută nu se deosebeşte prea mult de cea a hidrocarburilor alifatice. La animale LD_0 este de 4−5,7 g/kg corp. Este periculos pentru oameni, în special cînd se ingerează din greşeală. Inhalarea de vapori de benzen poate

Scanned with OKEN Scanner

conduce la o otrăvire acută sau cronică în funcție de concentrație și timpul de expunere. Concentrația maximă acceptată în aer pe o durată de 8 ore a fost stabilită pînă în 1966 la 25 ppm vol. [1], apoi redusă la 10 ppm. Susceptibilitatea organismului uman față de benzen este foarte diferită de la individ la individ. Se pare că femeile sînt mai sensibile la intoxicare cu benzen decît bărbații; de asemenea tinerii — în măsură mai mare decît persoanele în vîrstă. Persoanele care suferă de anemie, boli respiratorii, boli de inimă, obezitate și alcoolicii sînt mai sensibili la otrăvire cu benzen.

O inhalare de scurtă durată de circa 150 ppm duce la o stare de beție, dar nu la o iritare a mucoaselor [2]. La concentrații peste 3000 ppm apare o iritare a ochilor. Inhalarea de cantități mari de benzen chiar un timp scurt (cîteva minute) poate conduce la paralizia centrilor respiratori și asfixia poate provoca moartea. Efectul este rapid. Primele simptome sînt: oboseala mușchilor picioarelor, amețeală, paloare urmată de roșeață, slăbiciune, dureri de cap, lipsa de respirație, constricția mușchilor pieptului. Pulsul devine rapid, iar culoarea feții — albastră. Victima devine confuză și apar isterii cu accese de rîs sau cîntat. La intoxicare gravă, victima își poate pierde cunoștința și trece în comă. Sînt frecvente convulsii. Moartea poate surveni în cîteva ore sau zile în funcție de expunere. Expuneri în aer cu benzen de concentrație 20.000 ppm cauzează moartea în cîteva minute. Ingerarea benzenului conduce la aceleași simptome ca și inhalarea, plus iritarea acută locală a gîtului, esofagului și stomacului.

Poate fi detectat prin miros la 1,5—5 ppm [3]. Adevăratul pericol al benzenului constă în acțiunea sa de toxic al sîngelui, spre deosebire de alte hidrocarburi, chiar aromatice. La o expunere de lungă durată conduce la reducerea numărului de celule roșii (anemie) și de celule albe (leucopenie), precum și la o vătămare a pereților capilari cu sîngerări mici, în special a mucoaselor gurii și nasului. Acțiunea asupra sîngelui poate să apară după luni și chiar ani de la expunere [4]. Ea conduce la afectarea funcției de formare a globulelor roșii în măduva spinării [5]. Dacă afectarea măduvii spinării este ușoară, restabilirea completă are loc după ce persoana a fost scoasă din mediul de benzen. Dacă însă afectarea este severă, intoxicarea este fatală, întrucît nu există metode de restabilire a funcției măduvii de a produce globule roșii.

Întrucît multe din simptomele intoxicării cu benzen sînt caracteristice și altor produse toxice, trebuie stabilit în primul rînd faptul că persoana a fost intoxicată cu benzen. Deoarece simptomele intoxicării cu benzen nu sînt bine stabilite, orice schimbare în formula sîngelui la persoanele ce lucrează cu benzen trebuie privită cu suspiciune. O expunere în atmosferă de benzen poate fi stabilită prin analiza urinei. În mod normal urina conține mai mult de 80% din sulful total sub formă de sulfați anorganici [6]. După o intoxicare cu benzen crește conținutul în sulfat organic, astfel încît din raportul dintre conținutul de sulfat anorganic și organic se poate determina o expunere la benzen, dacă urina este analizată cel mai tîrziu 2 ore după expunere. La o expunere periculoasă, conținutul de sulfat anorganic scade la 75% din sulful total. Concentrații de 5 ppm benzen pot fi determinate cromatografic analizînd concentrația fenolului în urină [7], întrucît aceasta se formează prin oxidarea benzenului în organism.

Scanned with OKEN Scanner

Intoxicări cronice cu benzen se pare că ar juca un rol și la nivelul cromozomilor [8]. Din această cauză limita admisă de benzen în aer a fost coborîtă la 10 ppm [9]. Sînt descrise în literatură [10] multe cazuri de leucemie datorită intoxicării cu benzen. Leucemiile sînt însă mai rare decît leucopenia, respectiv agranulozitoza.

Primele intoxicări cu benzen s-au semnalat în industria de încălțăminte, unde benzenul era folosit ca solvent pentru adezivi de piele. Contactul benzenului cu pielea conduce la degresarea acesteia cu efecte dureroase. Absorbția prin piele poate duce, de asemenea, la intoxicări. De aceea hainele stropite cu benzen trebuie schimbate imediat [11].

Benzenul este atît de periculos încît ar trebui să nu se mai folosească drept solvent, ci numai ca intermediar pentru sinteza diferitelor produse chimice și atunci cu respectarea tuturor măsurilor de protecție.

Toluenul nu este un produs toxic foarte periculos. Nu s-au semnalat cazuri mortale la folosirea toluenului. Totuși expunerile la vapori de toluen pot fi periculoase în anumite condiții. Astfel, concentrații de pînă la 100 ppm la durate de expunere de 8 ore lucrătoare nu au efecte serioase decît eventual ușoare dureri de cap. La 400 ppm, la aceeași durată de expunere se constată dureri de cap și oboseală, confuzii mentale și ușoară neconcordanță. Oboseala durează cîteva ore după expunere. Peste 600 ppm efectele sînt mai puternice. Confuzia mentală și lipsa de coordonare este evidentă. Nervozitatea și oboseala pot dura cîteva zile [12].

La contactul pielii cu toluen lichid există senzația de arsură sau înțepătură, dar nu prezintă pericol, mai ales dacă locul se spală imediat cu apă și săpun. Contactul cu ochii poate conduce la arsuri. În acest caz se vor folosi cantități mari de apă de spălare timp de minimum 15 min.

Toluenul este însă un lichid inflamabil. Vaporii de toluen sînt mult mai grei decît aerul (de circa 3,2 ori) și pot parcurge distanțe mari pînă la locul de aprindere.

Etilbenzenul și xilenii prezintă o slabă toxicitate. Limita maximă admisă la o expunere prelungită în aer este de 200 ppm. În orice caz, etilbenzenul este mai toxic decît xilenii, iar între xileni nu există o diferență detectabilă privind toxicitatea.

În stare lichidă sînt iritante în contact cu pielea, putînd provoca eryteme și inflamarea pielii. O concentrație de 0,1% vapori în aer irită ochii provocînd lăcrimare. De asemenea, se produc iritări ale nasului și amețeală.

BIBLIOGRAFIE

1. Elkins, H. B. — *"Chemistry of Industrial Toxicology"*, Willey, N. Y., 1959.
2. Gerararle, H. W. — *"Toxicology and Biochemistry of Aromatic Hydrocarbons"*, Elsevier, N. Y., 1961.

Scanned with OKEN Scanner

8. DERIVAȚII BENZENULUI

Benzenul a fost multă vreme utilizat ca adaos în benzine datorită calităților sale antidetonante. Odată cu dezvoltarea industriei petrochimice benzenul a devenit un intermediar important pentru fabricarea unui număr mare de produse chimice. În figura 8.1 se prezintă produsele ce se obțin din benzen, respectiv derivații din prima generație. Acești derivați, la rîndul lor, servesc ca materii prime pentru sintetizarea unui număr foarte mare de produse care conduc în final la : fibre sintetice, mase plastice, rășini sintetice, solvenți, plastifianți, detergenți, modificatori, antioxidanți, vopseluri, coloranți, produse farmaceutice, insecticide, fungicide, etc.

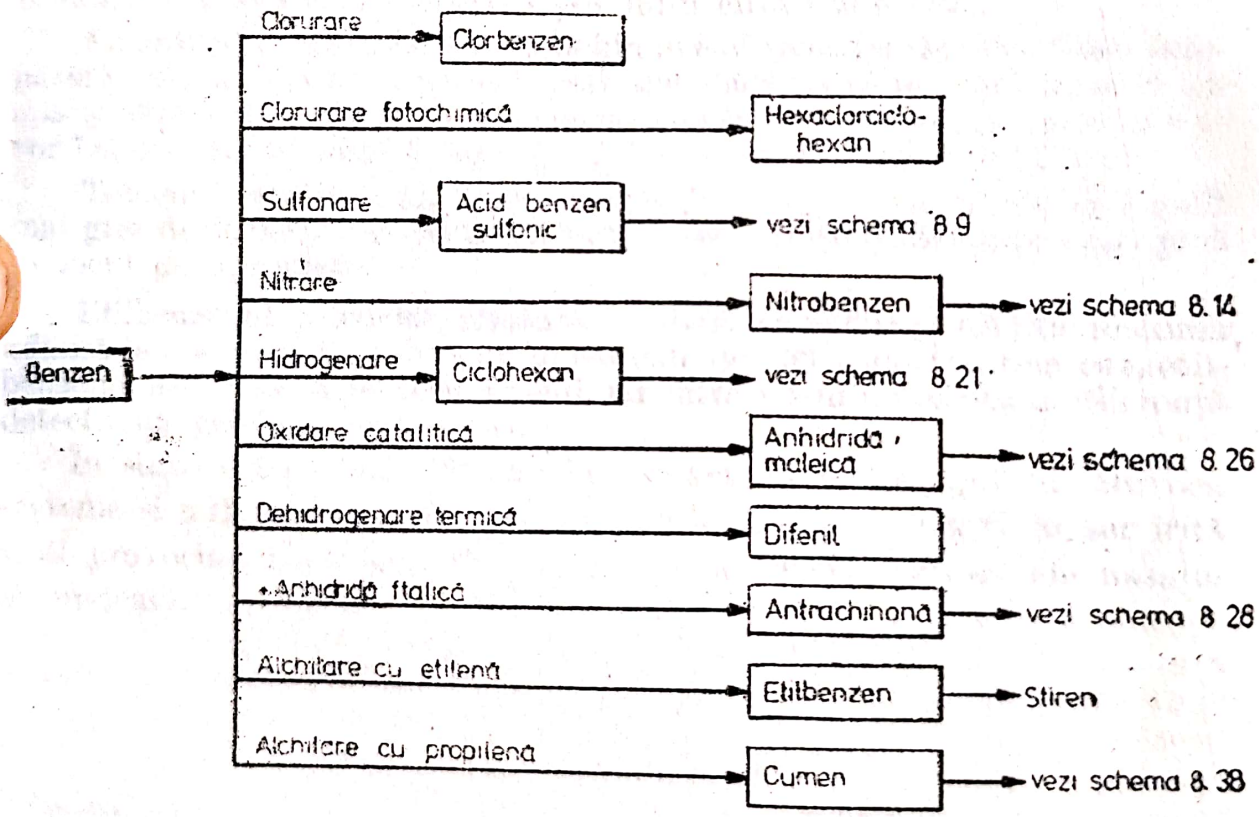


Fig. 8.1. Derivații benzenului din prima generație.

Prin clorurarea benzenului se obține clorbenzen în reacții de substituție și hexaclorciclohexan în reacții de adiție. Acești produși stau la baza unui mare număr de coloranți, insecticide și fungicide. Sulfonarea benze-

Scanned with OKEN Scanner

nului conduce la acid benzensulfonic, utilizat multă vreme în sinteza fenolului pînă la apariţia procesului petrochimic din cumen. Nitrarea benzenului conduce la nitrobenzen, din care prin reducere se obţine anilina, intermediarul principal în sinteza unor coloranţi. În prezent această cale de producere a anilinei este concurată de procedeul de fabricare a anilinei prin amonoliza fenolului. Benzenul se hidrogenează la ciclohexan utilizat în producerea de acid adipic şi caprolactamă care stau la baza fibrelor poliamidice. În ultima vreme fenolul a devenit un concurent important al ciclohexanului în fabricarea acestor fibre. Oxidarea benzenului în fază de vapori în prezenţă de catalizatori conduce la anhidridă maleică, utilizată în fabricarea răşinilor alchidice. Prin dehidrogenarea benzenului în fază vapori se produce difenilul, folosit ca agent de transfer termic. Condensarea benzenului cu anhidridă ftalică duce la antrachinonă, un intermediar important în industria de coloranţi sintetici. Benzenul se alchilează cu etilena pentru a da etilbenzen, care este apoi dehidrogenat la stiren monomer, a cărui utilizare în fabricarea polistirenului şi răşinilor ABS este cunoscută. Alchilarea benzenului cu propilena conduce la cumen, punctul de plecare pentru fabricarea concomitentă a fenolului şi acetonei, două din produsele cu cea mai largă utilizare chimică.

Derivaţii direcţi ai benzenului avînd utilizare industrială sînt trataţi pe larg în capitolele ce urmează. Se face totodată o prezentare sumară a derivaţilor din generaţiile următoare, mai ales în ceea ce priveşte alternativele de producere, condiţii de reacţie şi utilizări.

8.1. CLORBENZEN. POLICLORBENZEN

Laurent şi *Gerhardt* au produs clorbenzen încă din 1851 prin reacţia dintre fenol şi pentaclorură de fosfor. *Cohen* şi *Hartley* au încercat pentru prima oară clorurarea progresivă a benzenului în 1905 utilizînd drept catalizator aluminiu-mercur.

Clorbenzenul a fost unul dintre primele produse fabricate pe scară industrială încă din 1909. Importanţa lui a crescut odată cu fabricarea fenolului necesar producţiei de acid picric folosit ca exploziv. Clorbenzenul este utilizat pentru fabricarea D.D.T. şi intermediarilor pentru coloranţi, precum şi ca solvent. *o*-Diclorbenzenul este folosit, de asemenea, ca intermediar în industria coloranţilor şi ca solvent pentru scopuri speciale. *p*-Diclorbenzenul este folosit pentru purificarea aerului şi ca agent împotriva moliilor. Clorbenzenii superiori au aplicaţii industriale limitate

8.1.1. Cinetica reacţiilor. Catalizatori

Benzenul prin clorurare poate da, în anumite condiţii de lucru, fie produşi de substituţie în nucleu cu formare de clorbenzen, fie produşi de adiţie cu formare de hexaclorciclohexan.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţiile de clorurare prin adiţie au loc în fază lichidă la temperaturi apropiate de cea ambiantă, prin iradiere cu lumină ultravioletă sau în prezenţă de promotori. În prezenţa catalizatorilor electrofili ($AlCl_3$, $FeCl_3$), în sistem omogen sau eterogen sau în prezenţa solvenţilor polari, viteza reacţiilor de substituţie este mare şi determină, practic, numai formarea de produşi de substituţie. Reacţia are loc după un mecanism ionic, spre deosebire de clorurarea catenelor laterale ale aromatelor care se produce după un mecanism radicalic. Se formează, prin substituirea atomilor de hidrogen din nucleu, clorbenzen şi cantităţi mici de diclorbenzen conform reacţiilor:

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl \qquad \Delta H = 131{,}5 \text{ kJ/mol} \qquad (8.1)$$

$$C_6H_5Cl + Cl_2 \rightarrow C_6H_4Cl_2 + HCl \qquad \Delta H = 124{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (8.2)$$

Dacă clorurarea continuă se formează triclor-, tetraclor-, pentaclor- şi în final hexaclorbenzen. În figura 8.2 se arată produşii ce se obţin prin clorurarea benzenului cu catalizator de $FeCl_3$, cu adaos de S_2Cl_2 în funcţie de raportul molar clor/benzen.

Toate reacţiile de clorurare sînt exoterme şi realizabile termodinamic pe un interval larg de temperatură. În medie, în cazul reacţiilor de substituţie căldura de reacţie este de circa 22 kcal/mol, iar în cele de adiţie 33 kcal/mol.

Viteza reacţiilor de clorurare prin substituţie electrofilă a hidrocarburilor aromatice este cu atît mai mare cu cît există un număr mai mare de grupe alchilice substituite în nucleu sau un număr mai mare de cicluri aromatice. Energia de activare a reacţiei de formare a monoclorbenzenului din benzen şi clor este de circa 12,8 kcal/mol., în timp ce pentru reacţia de formare a monoclornaftalinei din naftalină şi clor este de circa 7,5 kcal/mol. De asemenea, pentru reacţia de substituire a clorului în pentametilbenzen cu formare de clorpentametilbenzen energia de activare este cu mult mai mică decît în cazul clorurării benzenului.

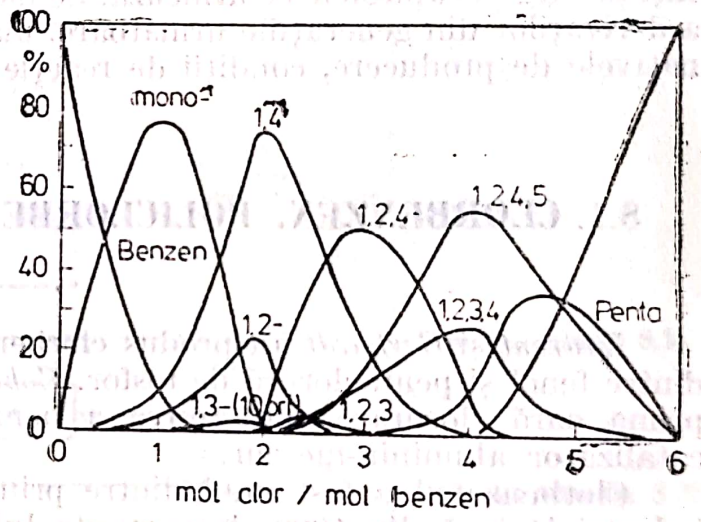


Fig. 8.2. Distribuţia produselor la clorurarea benzenului cu catalizator $FeCl_3$ cu S_2Cl_2.

Pentru reacţiile de clorurare prin mecanimul substituţiei electrofile s-a stabilit o coleraţie între viteza de reacţie şi caracterul mai mult sau mai puţin bazic determinat de numărul substituienţilor alchilici. Astfel, viteza reacţiilor de substituţie cu clor în nucleu a monoalchilbenzenilor este de 100 pînă la 500 ori mai mare decît viteza reacţiei de clorurare a benzenului în aceleeaşi condiţii [1].

Scanned with OKEN Scanner

Este cunoscut că substituienții de ordinul I (grupe alchilice, halogeni, —HO, $-NH_2$) determină viteze de substituție electrofilă mai mari în pozițiile *orto-* și *para-* decît în poziția *meta-*, în timp ce substituienții de ordinul II ($-SO_3H$, —COOH, $-NO_2$, —CHO, —CN) determină viteze de substituție mai mari în poziția *meta-*.

Viteza reacțiilor de substituție electrofilă a clorului în nucleul benzenic în fază lichidă la 55°C scade cu numărul atomilor de clor substituiți în nucleu. Astfel pentru reacțiile:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5Cl + HCl \qquad (8.3)$$

$$C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_4Cl_2 + HCl \qquad (8.4)$$

$$C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_3Cl_3 + HCl \qquad (8.5)$$

constantele de viteză se află în raport de $\frac{k_1}{k_2} = 8$ și $\frac{k_2}{k_3} = 30$ [2].

În ceea ce privește influența naturii catalizatorului asupra raportului vitezelor reacțiilor de formare a derivaților mono- și policloruraţi, aceasta nu poate fi considerată pe deplin lămurită. Unii autori susțin posibilitatea reducerii randamentului derivaților policloruraţi prin utilizarea unor anumiți catalizatori, alții neagă influența naturii catalizatorului asupra raportului derivaților mono- și policloruraţi ce se formează. Este stabilit însă că nu este posibil a utiliza asemenea catalizatori selectivi care să conducă numai la formarea de monoclorbenzen. Cantitatea de diclorbenzen poate fi mult redusă utilizînd, de exemplu, pămînt decolorant drept catalizator [3]. Conform unor brevete, un catalizator complex format din fier și clorură ferică luate în părți egale (în greutate) ar da un randament mai scăzut de derivați policloruraţi față de cazul cînd cele 2 componente sînt utilizate separat. Folosirea unui catalizator format din Al_2O_3, $AlCl_3$ și $FeCl_3$ a condus la obținerea unui amestec de reacție în care derivații diclorurați sînt preponderenți. Clorurarea benzenului în prezență de pilitură de fier cu adaos de S_3Cl_2 sau SCl_2 ar conduce la un amestec de mono- și diclorbenzen în proporții egale. Folosirea unui catalizator complex (fier sau iod în raport de 10/1) la clorurarea benzenului în intervalul de temperatură 20—70°C favorizează formarea produșilor de substituție mai înaintată. Raportul mono-/diclorbenzen se deplasează de la 1/0,06 la 1/0,25. Totodată se constată o accelerare generală a vitezei de clorurare. Aceste rezultate ar fi concludente dacă în experimentările respective s-ar fi utilizat același raport molar clor/benzen, factorul principal care influențează raportul dintre derivații mono- și policloruraţi.

Raportul dintre derivații mono- și diclorurați este influențat într-o măsură mică și de condițiile de lucru cum ar fi cantitatea de catalizator sau temperatura. Crescînd cantitatea de catalizator ($FeCl_3$), restul condițiilor de lucru fiind egale, randamentul în monoclorbenzen crește față de diclorbenzen. Pe de altă parte scăderea temperaturii conduce la creșterea

Scanned with OKEN Scanner

randamentului de monoclorbenzen. La temperaturi sub 40°C viteza de formare a diclorbenzenului din clorbenzen reprezintă doar 1/10 din viteza de formare a clorbenzenului din benzen.

La clorurarea în fază de vapori, cu intrarea în reacție a întregei cantități de benzen, conținutul în diclorderivați atinge 80%, restul fiind monoclorbenzen.

S-a studiat și influența catalizatorilor asupra raportului dintre izomerii produsului disubstituit. Astfel, cu catalizatori de clorură de fier, antimoniu, aluminiu, molibden, în special la temperaturi ridicate, se formează izomerii *orto-* și *meta-* în timp ce folosind pămînt decolorant sau cloruri metalice cu adaos de sulfoclorură, la temperaturi mai scăzute se obțin izomerii *orto-* și *para-*. Clorurarea benzenului în prezența unui catalizator format din Fe, S și PbO a dus la obținerea cu preponderență, a *para*-diclorbenzenului, cu un randament maxim de 70%. La clorurarea în fază de vapori a clorbenzenului se formează de preferință izomerul *orto*-disubstituit.

A fost studiată influența multor cloruri metalice în calitate de catalizatori și a unor solvenți (pozițiile 6, 7, 8) asupra reacției de clorurare a benzenului și clorbenzenului în prezență de $FeCl_3$. Rezultatele sînt indicate în tabelul 8.1.

Tabelul 8.1. **Influența unor catalizatori și solvenți asupra reacției de clorurare a benzenului și clorbenzenului în prezență de $Fe\,Cl_3$**

Nr. crt.	Catalizator sau solvent	Temperatura [°C]	Timp, *h*	Diclorbenzen [%]	Izomer	
					orto-	*para-*
1	$TiCl_4$	129—132	0,25	85	21	79
2	$Ti\,Cl_4$	100	1,8	74	24	76
3	$Sb\,Cl_3$	128—132	1,0	71	21	79
4	$As\,Cl_3$	118—122	3,0	63	12	88
5	$Sn\,Cl_4$	118—120	2,0	57	7	93
6	$C_5\,H_5\,N$	130—132	2,0	0	0	0
7	$Ph\,NO_2$	160—180	2,0	0	0	0
8	$Ph\,NO_2$	130—134	1,5	9	15	85
9	$Al\,Cl_3$	130—134	1,0	60	11	89
10	$Sb\,Cl_5$	112—138	1,25	88	9	91
11	$Hg\,Cl_2$	117—134	2,5	72	11	89
12	$Cu\,Cl_2$	115—126	1,1	84	18	82
13	$Cu\,Br_2$	122—128	1,1	86	18	82
14	$Zn\,Cl_2$	90—138	1,7	64	10	90

8.1.2. Procedee de fabricație

a) **Procedeul cu clor gazos.** Clorurarea benzenului prin reacții de substituție are loc industrial cu clor gazos în faza lichidă în prezență de cloruri metalice. Benzenul nereacționat este separat prin distilare și recirculat la clorurare. În afară de clorbenzen, în toate procedeele se formează și cantități mici de diclorbenzen. O clorurare selectivă se obține în operare discontinuă. La clorurare continuă într-o singură treaptă procesul trebuie

întrerupt mai devreme pentru a nu se obține derivați mai înalt substituiți. Mărind numărul de trepte de clorurare selectivitatea se apropie de cea obținută în operara discontinuă [2]. La o conversie incompletă a clorului, gazele reziduale ce conțin clor sînt utilizate cu adaos de benzen într-un reactor suplimentar pentru consumarea clorului. Acidul clorhidric ce rezultă din reacție saturat cu vapori de benzen este introdus într-o instalație de absorbție, în general adiabatică, unde este transformat în soluție apoasă de concentrație 30—32%. Produsul clorurat brut se neutralizează cu hidroxid de sodiu înainte de separarea prin distilare. Gradul de avansare al reacției se controlează prin determinarea densității.

O instalație continuă [4] este formată dintr-o serie de vase de clorurare din oțel, prevăzute cu răcire exterioară și conținînd catalizator (inele de fier sau sîrmă). Clorul se introduce în fiecare vas printr-un dispozitiv de distribuție. Se menține un exces mare de benzen față de clor.Temperatura este de 20—40°C. Pe măsură ce se formează, clorbenzenul părăsește imediat zona de reacție pentru a împiedica o clorurare mai avansată. Benzenul nereacționat și clorbenzenul se separă într-o instalație continuă de fracționare. Se poate obține un produs conținînd pînă la 95% clorbenzen.

Într-un alt procedeu eliminarea căldurii de reacție se face prin evaporarea unei părți din benzen. Se lucrează cu un raport molar benzen/clor de ~8/1. Cantitatea de policloruri este cu atît mai mică cu cît cantitatea de benzen este mai mare. Temperatura de reacție este de circa 80°C. Schema simplificată a unei astfel de instalații este arătată în figura 8.3.

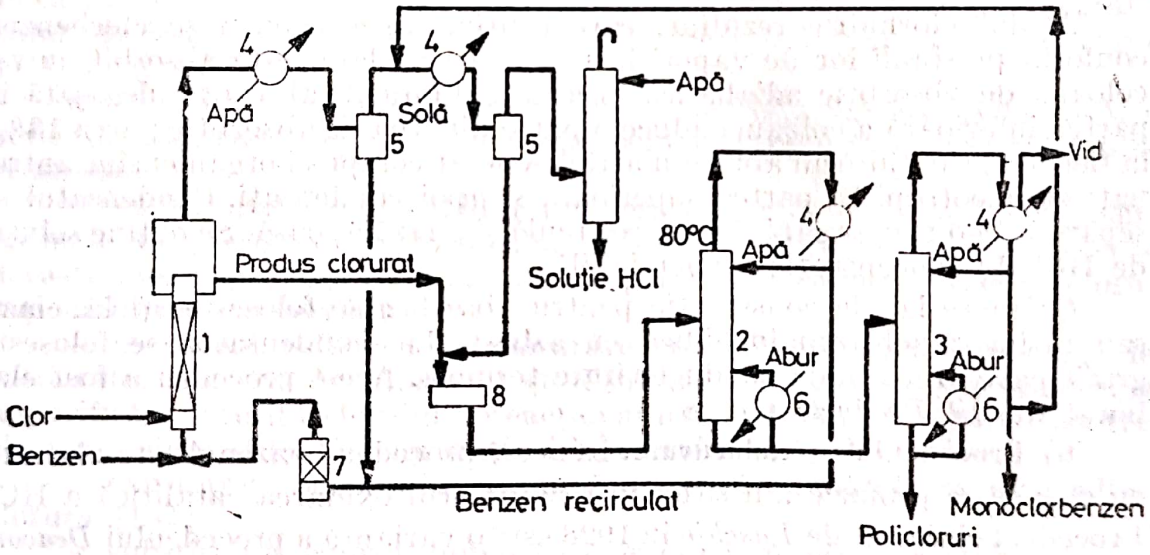


Fig. 8.3. Schema de fabricare a clorbenzenului:
1 — reactor de clorurare; *2* — coloană separare benzen; *3* — coloană separare monoclorbenzen; *4* — condensator; *5* — separator faze; *6* — refierbător; *7* — uscător de benzen; *8* — rezervor de produs clorurat.

Clorurarea are loc în reactoare de oțel căptușite cu grafit și umplute cu inele de oțel și ceramice. La ambele capete ale cloruratorului umplutura este numai din inele metalice pentru amorsarea reacției la intrare și pentru consumarea integrală a clorului la ieșirea din zona de reacție. Inelele ceramice au rolul de a modera reacția și a mări suprafața de contact dintre

Scanned with OKEN Scanner

reactanți. Benzenul și clorul se introduc la partea inferioară a reactorului și-l traversează în echicurent. Produsul clorurat împreună cu benzenul nereacționat trec prin cădere liberă într-un rezervor. HCl rezultat din reacție, împreună cu benzenul evaporat ca urmare a căldurii de reacție, urme de monoclorbenzen și gaze inerte (din clor), părăsește reactorul la partea superioară. Gazele sînt răcite cu apă astfel încît cea mai mare parte din benzen (circa 90%), condensează și este recirculat la clorurare. Pentru a reține benzenul antrenat cu gazele la saturație, după răcirea cu apă are loc o spălare a gazelor cu un solvent refrigerat [5]. Se utilizează de regulă răcitor de grafit răcit cu solă de —15°C. Gazele reziduale, conținînd în cea mai mare parte HCl, trec în instalația de absorbție a acestuia. Amestecul clorurat este fracționat într-o coloană unde pe vîrf se separă benzenul, care, după o uscare prealabilă, este recirculat. Produsul din baza coloanei, care reprezintă monoclorbenzen brut, este purificat în continuare într-o altă coloană ce funcționează sub vacuum.

Într-un procedeu mai nou [6], reactorul este de tip țeavă în care se introduce benzenul lichid, în contracurent, în partea superioară a țevii, iar clorul gazos la mijloc. Clorurarea are loc în jumătatea superioară a țevii umplută cu inele metalice sau sîrmă. Pentru a realiza un conținut scăzut de diclorbenzen, raportul benzen/clor se menține la 15/1. Clorbenzenul brut curge, evitînd contactul cu clorul proaspăt, în partea inferioară a țevii care servește drept zonă de fracționare și unde benzenul netransformat este distilat și readus în zona de reacție. Produsul de reacție este apoi fracționat în monoclorbenzen și diclorbenzen într-o altă coloană.

Acidul clorhidric rezultat, care conține ceva benzen și clorbenzen conform presiunii lor de vapori la temperatura dată, este absorbit într-o coloană de absorbție adiabatică în apă. Căldura de absorbție degajată în partea inferioară a coloanei aduce o parte din apa de absorbție (circa 13%) la fierbere. Cu ajutorul aburului astfel generat compușii organici sînt antrenați ca azeotropi în partea superioară și apoi condensați. Condensatul se separă într-o fază organică ce se recirculă și o fază apoasă. Se obține soluție de HCl de concentrație comerciabilă.

Ca material de construcție pentru absorber se folosește sticlă, email sau rășină fenol-formaldehidică cu asbest. La condensator se folosește grafit care are o bună conductivitate termică. Acest procedeu a fost elaborat de *Oil Products Co.* [8].

b) **Procedeul de oxiclorurare.** În acest procedeu benzenul este clorurat cu clor ce se produce „in situ" în reactor prin oxidarea catalitică a HCl. Procedeul elaborat de *Raschig* în 1928 este o variantă a procedeului *Deacon*, acidul clorhidric, care este produsul secundar, fiind oxidat la clor chiar în reactor. Acidul clorhidric provenea și dintr-o instalație de hidroliză a clorbenzenului la fenol [9].

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl \qquad (8.6)$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl \qquad (8.7)$$

$$HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2 \qquad (8.8)$$

Scanned with OKEN Scanner

Se utilizează catalizatori de cupru eventual cu adaos de Al, Fe sau oxizi de Co. Și în acest procedeu, ca și la clorurarea cu clor, se formează odată cu creșterea conversiei benzenului derivați cloruraţi superiori. De aceea conversia benzenului se limitează la 10—20% din benzenul introdus.

Amestecul de vapori de benzen, aer, abur și HCl este trecut peste catalizator (oxid de cupru și oxizi ai metalelor din grupa III—VII pe suport de silicagel) la presiunea obișnuită și temperatura de 220—260°C. În cursul reacției ~2% din benzen este ars generînd aproximativ 1/4 din căldura produsă în proces. Întrucît reacția este puternic exotermă căldura de reacție trebuie îndepărtată rapid pentru a nu conduce la creșterea temperaturii [10]. Controlul temperaturii este de mare importanță, întrucît o creștere ușoară de temperatură favorizează arderea benzenului la CO_2 și apă și reacția devine necontrolabilă. Pentru a ușura controlul temperaturii, catalizatorul este așezat într-un număr mare de țevi de diametru mic, răcite și în exterior. Conversia benzenului la o trecere este de numai 10% pentru a împiedica formarea diclorbenzenului [11], [12]. În acest proces apar probleme importante de coroziune. La temperaturi deasupra punctului de rouă se pot utiliza echipamente din oțel. Acolo unde apar condensări, trebuie folosite materiale ceramice. Apar, de asemenea, probleme de tratare a gazelor reziduale (azot, CO_2) care sînt saturate cu vapori de benzen. Separarea benzenului se face prin răcire la temperaturi scăzute, absorbție sau ardere. Acest procedeu a fost utilizat în S.U.A. din 1940 într-o instalație industrială [13], [14].

O variantă a procedeului *Raschig* este procedeul *Loeser* și *Schmidt* în care se trece un amestec de vapori de benzen, HCl și aer peste un catalizator de hidroxid de cupru—alumină în strat fluidizat la temperatura la 150—300°C [15].

c) **Alte procedee de fabricație.** De importanță tehnică mai mică, o serie de ate procedee se utilizează pentru producerea clorbenzenului și anume:

— clorurarea cu clor lichid la temperaturi scăzute sau la temperaturi normale în prezența catalizatorilor obișnuiți; datorită reacției violente această metodă se folosește mai ales la perclorurarea unor derivați cloruraţi mai greu convertibili [16];

— procedeul *Silberrad* de clorurare cu sulfoclorură în prezență de catalizator clorură de aluminiu și disulfură de clor înlătură pierderi și impurificări datorită clorului nereacționat; se utilizează în special pentru obținerea derivaților cloruraţi ai benzenului [17];

— clorurarea benzenului în fază gazoasă la 425°C cu nitrosulfoclorură [18];

— substituirea grupei amino cu clor după *Sandmayer* [19];

— descompunerea termică în prezență sau fără catalizatori, a sulfoclorurilor aromatice [20];

— substituirea grupei nitro cu clor la 150—300°C cu formare de clorbenzen și dioxid de azot [21];

— clorurarea benzenului cu cloruri metalice (Fe, Sb, Ti, Cu) [22];

8.1.3. Calculul bilanțului material și termic

Se consider o instalație de clorurare a benzenului la monoclorbenzen cu clor gazos, în fază lichidă în prezență de clorură ferică drept catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

a) Se admite că monoclorbenzenul produs are o puritate de 98,0% gr., conţinînd 0,4% benzen şi 1,4% diclorbenzen;

b) Pierderile de monoclorbenzen reprezintă: 0,4% în HCl, 0,6% la distilarea în vid a monoclorbenzenului şi 0,6% în policloruri;

c) Cantitatea de clor pentru producerea diclorbenzenului reprezintă 10—12% din clorul consumat, iar pentru producerea policlorurilor superioare 1—1,5% faţă de clorul consumat;

d) Concentraţia clorului este de 92,5%, restul fiind azot;

e) Pierderile de benzen reprezintă cantitatea antrenată cu HCl, rămasă în monoclorbenzenul produs şi antrenată cu vidul la distilare;

f) Se utilizează la alimentarea reactorului un raport gravimetric benzen/clor de 8/1—9/1;

g) Preluarea căldurii de reacţie se face prin evaporarea unei părţi din benzen, temperatura de reacţie fiind circa 80°C.

h) Produsul clorurat conţine 68—75% benzen, 24—30% monoclorbenzen şi 1—2% policloruri;

i) Spălarea benzenului din HCl se face cu monoclorbenzen la temperatura de —10°C. Cantitatea de monoclorbenzen reprezintă 2,0—2,5 ori cantitatea de benzen ce trebuie reţinută.

l) Acidul clorhidric se obţine sub formă de soluţie 32%.

Procedura de calcul. Calculul bilanţului material se urmăreşte pe schema din figura 8.4; succesiunea de calcul este următoarea.

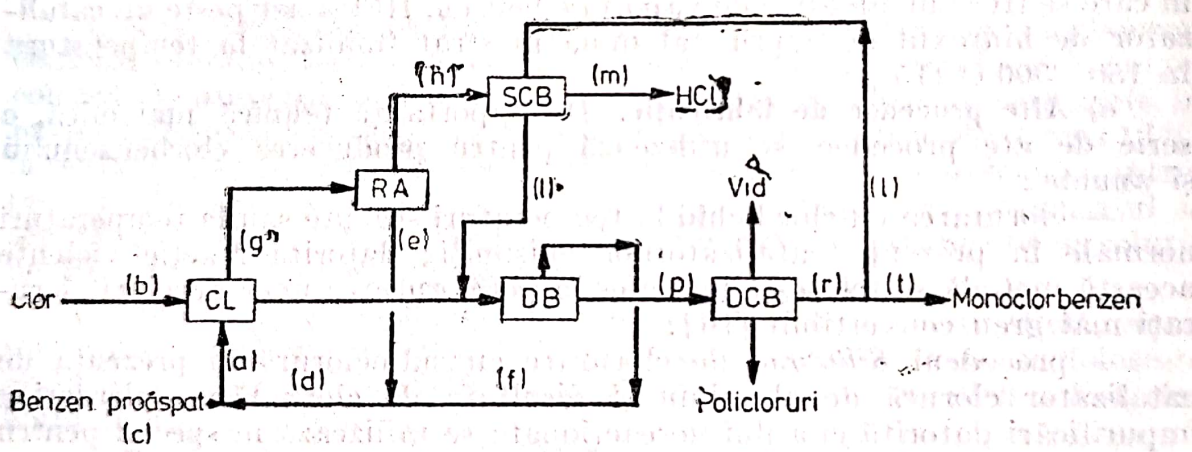


Fig. 8.4. Schema pentru calculul bilanţului material:

CL — clorurare; *RA* — răcire cu apă; *SCB* — spălare cu MCB; *DB* — distilare benzen; *DCB* — distilare MCB; *a*...*t* — fluxuri tehnologice.

1. Ţinînd seama de puritatea MCB şi de pierderile de MCB de la pct. a) şi b) se determină cantitatea de MCB ce trebuie produsă.

2. Se determină cantitatea de clor consumată pentru producerea MCB şi a policlorurilor pe baza ipotezei c) şi luînd în considerare puritatea clorului conform ipotezei d) se determină cantitatea de clor necesară şi respectiv impurităţile (azot) din clor.

3. Cantitatea de benzen proaspăt se determină stoichiometric conform reacţiilor de clorurare (8.1), (8.2), la care se adaugă pierderile de benzen

conform ipotezei e). Ţinînd seama de raportul benzen/clor admis la pct. f) se determină cantitatea de benzen în alimentarea reactorului şi respectiv cantitatea de benzen recirculat.

Se presupune o cantitate de benzen ce se evaporă datorită căldurii de reacţie generate, cantitate ce urmează a se verifica la calculul bilanţului termic. Se determină cantitatea de benzen ce pleacă cu produsul clorurat şi se face verificarea ipotezei h).

4. Se determină cantitatea de HCl produsă în reacţiile de clorurare şi respectiv cantitatea de gaze reziduale ce părăseşte reactorul. Pe această bază se calculează cantitatea de benzen şi MCB cu gazele reziduale după răcirea cu apă şi după spălarea cu MCB.

Cantitatea de MCB antrenată din reactor odată cu benzenul evaporat se determină pe baza raportului cantităţilor şi volatilităţilor. Cantitatea de benzen antrenată cu gazele reziduale (HCl, azot) după spălarea cu MCB la —10°C şi cantitatea de MCB antrenată după răcirea cu apă se determină ţinînd seama de fracţiile molare ale acestor componenţi în fază lichidă.

5. La distilarea benzenului se determină cantitatea de benzen ce se recirculă, admiţînd pierderi de benzen în produsul clorurat din baza coloanei conform ipotezei e).

La distilarea în vid a MCB se determină cantitatea de MCB produsă ţinînd seama de pierderile în policloruri conform ipotezei b).

Exemplu de calcul

Bilanţ material

Considerînd că 100 kg MCB tehnic produs conţine 0,4 benzen şi 1,4 kg diclorbenzen, cantitatea de MCB conţinută este :

	kg
$100 - 0,4 - 1,4$	= 98,2
Pierderi MCB :	
— antrenat cu HCl (~ 0,4%, se va verifica)	= 0,4
— la distilarea în vid a MCB (~ 0,6%)	= 0,6
— rămasă în policloruri (~ 0,6%)	= 0,6
Cantitatea de MCB ce trebuie produsă	= 99,8

A. CLORURARE, RĂCIRE, GAZE

a) Clor

Cantitatea de clor consumată pentru producerea :

	kg
— monolclorbenzenului $99,8 \cdot 71/112,5$	= 63,0
— diclorbenzenului (~ 11% faţă de clorul consumat)	= 6,9
— clorbenzeni superiori (condideraţi ca tetraclor) (~ 1,5% faţă de clorul consumat)	= 0,9
Total	= 70,8

Conversia clorului se consideră integrală

La o concentraţie a clorului de 92,5% (restul fiind azot), cantitatea de clor necesară :

$$70,8/0,925 = 76,6 \text{ kg}$$

Cantitatea de azot conţinută : $76,6 - 70,8 = 5,8$ kg (~ 0,21 kmol)

b) Benzen

Cantitatea de benzen consumată pentru producerea :

	kg
— monolclorbenzenului $99,8 \cdot 78/112,5$	= 69,2
— diclorbenzenului (1 mol B la 2 mol Cl_2) $6,9 \cdot 78/2 \cdot 71$	= 3,8
— clorbenzeni superiori (1 mol B la 4 mol Cl_2) $0,9 \cdot 78/4 \cdot 71$	= 4,1
Total	= 77,1

Scanned with OKEN Scanner

Pierderi de benzen :

— rămas în MCB produs	= 0,4
— antrenat cu HCl (urmează a se verifica)	= 0,6
— la distilarea în vid a MCB	= 0,2
Total benzen proaspăt necesar :	= 78,3

La un raport benzen/clor de 8,6/1, cantitatea de benzen în alimentarea reactorului :

$$70,8 \cdot 8,6 = 608,9 \text{ kg}$$

Benzen recirculat : 608,5 — 78,3 = 530,6 kg

Se presupune că pentru preluerarea căldurii de reacţie se evaporă 225 kg benzen, cantitate ce urmează a se verifica.

Benzen ce pleacă cu produsul clorurat : 608,5 — 77,1 — 225 = 306,6 kg ceea ce reprezintă :

$$(306,8/414,1) \cdot 100 = 74\,\%$$

Cantitatea de benzen ce pleacă cu HCl după răcirea cu apă

$$1,21 \cdot 0,24 \cdot 78/(1,1 - 0,24) = 26,3 \text{ kg}$$

unde : 1,21 — cantitatea de gaze reziduale, kmol
0,24 — presiunea de vapori a benzenului la 40°C, ata
1,1 — presiunea din sistem, ata

Cantitatea de benzen ce condensează în răcitorul cu apă

$$225 - 26,3 = 198,7 \text{ kg}$$

Această cantitate se recirculă la clorurare.

Cantitatea de benzen ce pleacă cu HCl după spălarea cu MCB la temperatura de —10°C

$$\frac{1,21 \cdot 0,02 \cdot 0,3 \cdot 78}{1,05 - (0,02 \cdot 0,3 + 0,004 \cdot 0,7)} = 0,6 \text{ kg}$$

unde : 0,02 — presiunea de vapori a benzenului la —10°C, ata
0,3 — fracţia molară a benzenului în faza lichidă

$$\frac{26,3/78}{26,3/78 + 60/112,5} = \sim 0,3$$

60 — cantitatea de MCB folosită pentru spălare, kg
0,004 — presiunea de vapori a MCB la — 10°C, ata
0,7 — fracţia molară a MCB în faza lichidă

Se verifică astfel pierderile de benzen admise la pct. A/b.

Benzen condensat la spălarea cu MCB : 26,3 — 0,6 = 25,7 kg

Cantitatea de MCB folosită pentru spălarea benzenului în răcitoare cu sodă se consideră 2,33 ori cantitatea de benzen, respectiv :

$$25,7 \cdot 2,33 = 60 \text{ kg}$$

c) Acid clorhidric

Cantitatea de HCl produsă în reacţia de formare a :

	kg
— monoclorbenzenului	$6,3 \cdot 36,5/71 = 32,5$
— diclorbenzenului	$6,9 \cdot 36,5/71 = 3,6$
— clorbenzenilor superiori	$9,0 \cdot 36,5/71 = 0,5$
Total	= 36,5

Prin absorbţie în apă se obţine o soluţie 32 % : 36,5/0,32 = 114 kg

d) Monoclorbenzen (MCB)

Scanned with OKEN Scanner

Din cantitatea de MCB produsă de 99,8 kg se antrenează odată cu gazele reziduale și benzenul evaporat, ținînd seama de raportul cantităților de MCB și benzen din reactor și de raportul volatilităților acestora :

$$\frac{98,2/112,5}{608,9/78} = \frac{0,2}{1} 225 = 5,0 \text{ kg}$$

Cantitatea de MCB ce pleacă cu gazele reziduale după răcirea acestora cu apă la 40°C :

$$\frac{1,21 \cdot 0,04 \cdot 0,02 \cdot 112,5}{1,1 - (0,24 \cdot 0,98 + 0,04 \cdot 0,02} = 0,2 \text{ kg}$$

unde : 0,04 — presiunea de vapori a MCB la 40°C, ata

0,02 — fracția molară a MCB în fază lichidă la intrare în răcitor

$$\frac{5,0/112,5}{5,0/112,5 + 225/78} = 0,02$$

0,98 — fracția molară a benzenului în fază lichidă la intrare în răcitor

Cantitatea de MCB ce condensează în răcitorul cu apă :

$$5,0 - 0,2 = 4,8 \text{ kg}$$

MCB ce pleacă cu gazele reziduale după spălarea cu MCB a benzenului la — 10°C.

$$\frac{1,21 \cdot 0,004 \cdot 0,7 \cdot 112,5}{1,05 - (0,02 \cdot 0,3 + 0,004 \cdot 0,7)} = 0,4 \text{ kg}$$

unde : 0,004 — presiunea de vapori a MCB la — 10°C ata

0,7 — fracția molară a MCB la intrare

Se verifică astfel pierderile de MCB admise în gazele reziduale,

Concentrația MCB în produsul clorurat de la reactor.

$$(99,8/414,1) \cdot 100 = 24,1\%.$$

e) Diclorbenzen

Cantitatea de diclorbenzen formată : $6,9 \cdot 147/2 \cdot 71 = 7,1$ kg și reprezintă în produsul clorurat de la reactor :

$$(7,1/414,1) \cdot 100 = 1,6\%$$

f) Clorbenzeni superiori

Cantitatea de clorbenzeni superiori (considerați ca tetracloruraţi)

$$0,9 \cdot 216/4 \cdot 71 = 0,6 \text{ kg}$$

g) Total

— Fluxul de produs clorurat din reactor (fluxul *n*)

$$306,8 \text{ (B)} + 99,6 \text{ (MCB)} + 7,1 \text{ (DCB)} + 0,6 \text{ (PCB)} = 414,1 \text{ kg}$$

— Fluxul de gaze din reactorul de clorurare (fluxul *g*)

$$36,5 \text{ (HCl)} + 5,8 \text{ (N_2)} + 225 \text{ (B)} + 4,8 \text{ (MCB)} = 272,1 \text{ kg}$$

— Benzen recirculat la clorurare după răcirea cu apă (fluxul *e*)

$$196,7 \text{ (B)} + 4,8 \text{ (MCB)} = 201,5 \text{ kg}$$

— Fluxul de gaze ce intră la spălarea cu MCB (fluxul *h*)

$$36,5 \text{ (HCl)} + 5,8 \text{ (N_2)} + 26,3 \text{ (B)} = 68,6 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

— Fluxul de MCB pentru spălarea benzenului din gaze (fluxul *i*)

$$0{,}2\ (B) + 59{,}0\ (MCB) + (DCB) = 60\ kg$$

— Condensat de la spălarea benzenului din gaze (fluxul *l*)

$$(25{,}7 + 0{,}2)\ (B) + (59{,}0 + 0{,}2 - 0{,}4)(MCB) + 0{,}8\ (DCB) = 85{,}5\ kg$$

— Fluxul de gaze reziduale la absorbția HCl (fluxul *m*)

$$36{,}5\ HCl) + 5{,}8\ (N_2) + 0{,}6\ (B) + 0{,}4\ (MCB) = 43{,}3\ kg$$

B. DISTILARE

a) Benzen

	kg
Cantitatea de benzen ce intră la distilare 306 + 27,5	= 332,7
Benzen rămas în produsul din baza coloanei 0,4 + 0,2 + 0,2	= 0,8
Benzen recirculat (f)	= 331,9

Total benzen recirculat :

$$198{,}7 + 331{,}9 = 530{,}6\ kg$$

b) Monoclorbenzen

	kg
Cantitatea de MCB ce intră la distilare : 99,6 + 58,8	= 158,4
Pierderi la distilare	= 0,6
Rămas în produsul dein baza coloanei	= 0,6
Recirculat pentru spălarea benzenului din gaze	= 59,0
Total MCB produs	= 98,2

c) Clorbenzeni superiori : 7,1 + 0,6 = 7,7 kg

d) Total

— Fluxul ce intră în distilare : (fluxul *o* = *n* + *l*)

$$(306\ ,8 + 25{,}9)\ (B) + (99{,}56 + 58{,}8)\ (MCB) + (7{,}1 + 0{,}8)\ (DCB) + 0{,}6\ (PCB) = 499{,}6\ kg.$$

— Fluxul din baza coloanei de benzen (fluxul *p*)

$$0{,}8(B) + 158{,}4\ (MCB) + 7{,}1\ (DCB) + 0{,}6\ (PCB) = 166{,}9\ kg$$

— Produs lateral din coloana de distilare MCB (fluxul *r*)

$$0{,}6\ (B) + 157{,}2\ (MCB) + 2{,}2\ (DCB) = 160{,}0\ kg$$

— Monoclorbenzen tehnic, produs (fluxul *t* = *r* − *i*)

$$0{,}4\ (B) + 98{,}2\ (MCB) + 1{,}4\ (DCB) = 100,\ kg$$

— Policloruri din baza coloanei de distilare (fluxul *s*)

$$0{,}6\ (MCB) + 7{,}1\ (DCB) + 0{,}6\ (PCB) = 8{,}2\ kg$$

Bilanț termic

A. REACTOR DE CLORURARE

Se consideră că reactorul de clorurare este operat quasiizoterm. Căldura de reacție este preluată prin încălzirea reactanților pînă la temperatura de reacție și prin evaporarea parțială a benzenului în exces.

Scanned with OKEN Scanner

Căldura intrată :

— cu clorul la temperatura de 35°C — kcal

$70{,}9 \cdot 0{,}113 \cdot 35$

unde : 0,113 — căldura specifică a clorului (kcal/kg°C) = 280

— cu benzenul proaspăt și recirculat la 35°C

$608{,}9 \cdot 0{,}42 \cdot 35$

unde : 0,42 — căldura specifică a benzenului (kcal/kg,°C) = 28 950

— căldura de reacție

$70{,}8/71 \cdot 28\,100$

unde : 28 100 — căldura de reacție (kcal/kmol) = 28 020

Căldura ieșită : Total = 37 250

— cu HCl format și gazele inerte la 80°C

$(36{,}5 + 5{,}8) \cdot 0{,}19 \cdot 80$

unde : 9,19 — căldura specifică a gazelor (kcal/kg, °C) = 640

— cu produsul clorurat la 80°C

$414{,}1 \cdot 0{,}39 \cdot 80$

unde : 0,39 — căldura specifică a ,rodusului clorurat (kcal/kg, °C) = 12 920

Total = 13 560

Diferența de căldură ce trebuie preluată :

$$37\,250 - 13\,560 = 23\,690 \text{ kcal}$$

Căldura preluată prin evaporarea monoclorbenzenului :

$$5 \times 78 = 390 \text{ kcal}$$

unde : 78 — căldura de vaporizare a MCB, kcal/kg.

Căldura ce trebuie preluată prin evaporarea benzenului :

$$23\,690 - 390 = 23\,300 \text{ kcal}$$

Cantitatea de benzen evaporată avînd în vedere căldura de vaporizare a acestuia de 103,6 kcal/kg este :

$$23\,300/103{,}6 = 224{,}9 \text{ kg}$$

Se verifică astfel cantitatea presupusă la bilanțul material (225 kg) În caz contrar calculul bilanțului material trebuie reluat cu o altă valoare pentru canttatea de benzen evaporată.

8.1.4. Diclorbenzen

Diclorbenzenul se obține ca produs secundar la fabricarea clorbenzenului. Reziduldela distilarea monoclorbenzenului conține un amestec de *orto-* și *para-* diclorbenzen, în care predomină izomerul *para*. Cantitatea ce se obține este de cîteva procente față de monoclorbenzen și depinde de condițiile în care are loc clorurarea.

Cantități suplimentare de diclorbenzen se pot produce prin același procedeu ca și monoclorbenzenul, dar utilizînd 2 mol de clor. La temperatura de 40—50°C, în prezență de clorură de fier și clorură de sulf se obține un amestec de izomeri, în care raportul *orto-*/*para-* diclorbenzen este de 3/1. Cantitatea de *meta*-diclorbenzen este foarte mică (~0,2%) [23]. Selectivitatea în diclorbenzen în aceste condiții este de 98%.

În condiții mai puțin blînde, la temperaturi de 70—100°C se produce un amestec de izomeri în care predomină *para-* (56% *para-*, 2% *meta-* și

42% *orto*-), dar selectivitatea în diclobenzen este mai mică de 85%. Predominant *para*-diclobenzen (86%) se poate produce prin clorurarea benzenului în prezenţă de clorură ferică şi un catalizator de orientare, cum ar fi acid benzensulfonic sau *p*-metil benzensulfonic [24].

Dacă clorurarea are loc în fază de vapori la 400°C, raportul de izomeri se schimbă în favoarea izomerului *meta*- (21% *orto*-, 54% *meta*- şi 24% *para*-). Mecanismul în acest caz este parţial radicalic [25]. Un amestec avînd aceeaşi compoziţie se obţine prin izomerizarea unui amestec de diclorbenzeni la 150—200°C cu 10% clorură de aluminiu şi 1% apă [26]. Amestecuri de diclorbenzeni se pot obţine şi prin clorurarea monoclorbenzenului la 150—190°C în prezenţă de clorură ferică şi nu a benzenului.

În ceea ce priveşte separarea diferiţilor izomeri din amestec există mai multe procedee. *o*-Diclobenzen pur se obţine prin fracţionare într-o coloană cu 60—70 talere şi o raţie de reflux de 35 : 1. La început distilă *m*-diclorbenzen, apoi un amestec de *meta*- şi *para*- şi în fine *orto*-. Izomerul *para*- se obţine din amestecul cu *orto*- prin cristalizare. Prin spălarea cristalelor de *p*-diclorbenzen cu metanol se îndepărtează izomerul *orto*-. Din amestecuri de *para*- cu *meta*-, *p*-diclorbenzenul se separă prin cristalizări repetate. Se obţine în final *p*-diclorbenzen pur şi un eutectic conţinînd 14,7% *para*- şi 85,3% *meta*- la temperatura de —30,3°C. Pentru a îndepărta cantităţi mici de *orto*- şi *meta*- din amestecul cu *para*- se poate utiliza capacitatea de reacţie a primilor izomeri. Prin sulfonare sau clorurare reacţionează mai întîi *meta*-, apoi *orto*-, rămînînd izomerul *para*-pur. Astfel, prin clorurarea diclorbenzenului brut în prezenţă de clorură ferică produsul de reacţie conţine *p*-diclorbenzen ($P_f = 173{,}9$°C) şi *1,2,4*-triclorbenzen ($P_f = 213{,}5$°C), care se separă relativ uşor prin fracţionare. Separarea izomerilor diclorbenzenului se poate face şi utilizînd site moleculare [27], bromurare şi apoi debromurare [28] sau distilare extractivă cu solvenţi polari [29].

În afară de clorurarea benzenului sau a clorbenzenului, diclorbenzen singur se poate obţine prin clorurarea dinitrobenzenului la 200°C [30], prin descompunerea termică a diclorurilor acide ale benzenului [31]. *m*-Diclorbenzen se poate obţine din amestecuri de triclorbenzeni prin reducerea cu H_2 în prezenţă de oxid de molibden, oxid de crom sau clorură de nichel [32]. *m*-Diclorbenzen se mai poate produce prin diazotare, după *Sandmayer*, din 3 cloranilină sau prin fierbere a *2,6*-diclorbenzenaldehidei cu soluţii concentrate de hidroxizi alcalini prin descompunerea grupei aldehidice [33].

8.1.5. Clorbenzeni superiori

Triclorbenzen. Se obţine ca produs secundar la fabricarea diclorbenzenului, dar separarea lui este greoaie. Se produce prin clorurarea benzenului cu 2,8 mol clor pe mol benzen convertit pînă la o densitate de 1,344 g/cm³ la 100°C. Rezultă un amestec conţinînd : 26% *1,4*-diclorbenzen, 4,5% *1,2*-diclorbenzen, 48% *1,2,4*-triclorbenzen, 8% *1,2,3*-triclorbenzen, 8% *1,2,3,4*-tetraclorbenzen, 5,5% *1,2,4,5*-tetraclorbenzen şi sub 1% pentaclorbenzen. Pentru o mai mare selectivitate în triclorbenzen se

Scanned with OKEN Scanner

poate adăuga sulf în catalizator. Produsul de reacţie este neutralizat şi apoi separat prin fracţionare [34].

Prin descompunerea termică fără sau cu catalizator (hidroxizi alcalini, metale din grupa fierului, amine etc.) a rezidiilor de la fabricarea gamexanului (izomerii ai hexaclorciclohexanului) se obţine un amestec conţinînd 70—80% *1,2,4*-triclorbenzen şi 20—30% *1,2,3*-triclorbenzen [35] [36]. Îmbogăţirea în izomerul *1,3,5*-triclorbenzen se poate face prin izomerizarea celorlalţi 2 izomeri la 200—350°C [37]. Separarea izomerilor se poate face prin fracţionare (diferenţa de puncte de fierbere 2—8°C) sau prin cristalizare. Izomerul *1,3,5*-triclorbenzen se mai poate obţine cu randamente foarte bune din *2,4,6*-triclorbenzaldehidă prin tratare cu hidroxizi alcalini concentraţi [33].

Tetraclorbenzen. Se obţine prin clorurarea benzenului sau a derivaţilor di- şi triclorurați. Clorurarea trebuie întreruptă înainte de formarea hexaclorbenzenului care se separă greu ca urmare a solubilităţii sale scăzute. Separarea se poate face prin saponificare, hexaclorbenzenul saponificînd mai uşor decît tetraclorbenzenul.

1,2,4,5-Tetraclorbenzenul poate fi recuperat din rezidiile de la fabricarea gamexanului prin cristalizare cu un solvent (metanol) după separarea prin rectificare a produşilor cloruraţi inferiori.

1,2,3,5-Tetraclorbenzenul nu se obţine prin clorurarea directă a benzenului ci prin clorurarea *1,3,5*-triclorbenzenului.

Separarea dintre izomerii *1,2,3,5* — şi *1,2,4,5* — prin distilare nu este posibilă avînd în vedere diferenţa de temperatură de fierbere de 1°C. Separarea izomerilor *1,2,3,4* — s-ar putea face prin distilare avînd în vedere diferenţa de temperatură de fierbere de 9°C, dar întrucît acest izomer se solidifică la 141°C, această tehnică nu se foloseşte [38].

Pentaclorbenzen. Rezultă ca produs secundar la fabricarea tetraclorbenzenului. Se separă prin distilare şi cristalizare.

Se produce prin clorurarea tetraclorbenzenului. Viteza de clorurare este mai mare pentru izomerul *1,3,4,5* — decît pentru *1,2,4,5* —. Se mai poate obţine în cantităţi mici, împreună cu alţi compuşi, prin încălzirea tricloretilenei la 700°.

Hexaclorbenzen. Se obţine prin clorurare completă a benzenului sau a produşilor cloruraţi ai benzenului. Astfel, prin clorurarea, în prezenţă de catalizatori uzuali (clorură ferică), a pentaclorbenzenului se obţine hexaclorbenzen. Procesul de clorurare are loc mai rar în soluţie şi mai frecvent în topitură. Clorurarea poate avea loc discontinuu sau continuu [39]. Întrucît produsul final conţine clor în exces, gazele reziduale sînt spălate chiar cu materia primă, astfel încît clorul este transformat. Datorită tendinţei de sublimare, o clorurare discontinuă cu clor lichid în autoclave sub presiune este preferabilă.

Un procedeu continuu de clorurare a benzenului la hexaclorbenzen a fost brevetat de *Olin Mathieson Corp.* [40]. S-au elaborat o serie de procedee pornind la hexaclorciclohexan. În procedeul *B.A.S.F.* [41], hexaclorciclohexanul reacţionează catalitic cu clor în prezenţa tetraclorurii de carbon la 10 at. şi temperaturi mai mari de 180°C. În procedeul *Hoechst* [42] se porneşte tot de la hexaclorciclohexan şi clor, dar în absenţa catalizatorului la 250—350°C şi sub presiune. *I.C.I.* a dezvoltat un procedeu de

Scanned with OKEN Scanner

oxidare a hexaclorciclohexanului în fază de vapori la 450—550°C în pat fluidizat cu catalizator de clorură de cupru [43].

Hexaclorbenzenul poate fi obţinut prin încălzirea tetracloretilenei la 350°C şi presiune de 30.000 at. Produsul principal este însă hexacloretan [44]. Prin clorurarea toluenului sau altor alchilbenzeni la 450°C se obţine hexaclorbenzen şi produşi tetracloruraţi inferiori [45].

8.1.6. Caracteristici fizice

Monoclorbenzen. Este un lichid incolor cu miros neplăcut, avînd caracteristicele

- Densitate [g/cm³] la 20°C = 1,1058
  30°C = 1,0955
- Viscozitate la 20°C [mPas] = 80,6
- Tensiune superficială la 20°C [mN/m] = 33,28
- Presiune de vapori :

Temperatura [°C]:	−13,0	22,2	49,7	70,7	110,0	132,2
Presiune [mbar]:	1,3	13,3	53,3	133	533	1013

- Căldură de vaporizare [kJ/kg] la 100° = 329,5
  200° = 302,7
- Căldură molară la 20°C [J/mol K] = 150
- Conductibilitate termică la 20°C. [W/mK] = $128 \cdot 10^3$
- Căldură de topire [kJ/kg] = 84,897
- Temperatură de topire [C°] = 45,2
- Temperatura de solidificare [°C] = −45,6
- Temperatură de fierbere [°C] = 132,2
- Entalpie de formare [kJ/mol] = 10,65
- Entropie [J/mol K] = 194,1
- Indice de refracţie la 20°C = 1,5248
- Căldură de ardere [J/kg] = $24,285 \cdot 10^6$
- Temperatură critică [°C] = 359,2
- Presiune critică [bar] = 45,183
- Temperatură de inflamare [°C] = 28
- Temperatură de aprindere [°C] = 600
- Limite de explozie [% vol] = 1,83—9,23
- Constanta dielectrică la 20°C = 5,605

Este solubil în solvenţi organici obişnuiţi. Solubilitatea în apă 0,049 g MCB în 100 g. apă la 30°C şi 0,046 g. apă în 100 g. MCB la 20°C. Formează azeotropi cu : apă (71,6% MCB cu $t_f = 90,2$°C). alcool *n*-propilic (18% MCB cu $t_f = 96,9$°C), acid formic (41% MCB cu $t_f = 93,7$ C), acid acetic (41,5% MCB cu $t_f = 114,6$°C), *n*-butanol (46% MCB cu $t_f = 165,4$°C). Formează cu benzenul un eutectie avînd 24% benzen la −60,5°C. Formează şi azeotropi ternari cu HCl şi apă (74,5 MCB, 5,3% HCl şi 20,2% apă cu $t_f = 96,9$°C).

Diclorbenzen. Izomerul *1,2* — şi *1,3* — sînt lichide incolore, combustibile, insolubile în apă şi solubile în diferiţi solvenţi organici. *1,4*-Diclorbenzen este o substanţă cristalină, incoloră, puternic mirositoare. Caracteristicile fizice ale celor 3 izomeri sînt date în tabelul 8.2.

oxidare a hexaclorciclohexanului în fază de vapori la 450—550°C în pat fluidizat cu catalizator de clorură de cupru [43].

Hexaclorbenzenul poate fi obținut prin încălzirea tetracloretilenei la 350°C și presiune de 30.000 at. Produsul principal este însă hexacloretan [44]. Prin clorurarea toluenului sau altor alchilbenzeni la 450°C se obține hexaclorbenzen și produși tetraclorurați inferiori [45].

8.1.6. Caracteristici fizice

Monoclorbenzen. Este un lichid incolor cu miros neplăcut, având caracteristicele

- Densitate [g/cm³] la 20°C = 1,1058
  30°C = 1,0955
- Viscozitate la 20°C [mPas] = 80,6
- Tensiune superficială la 20°C [mN/m] = 33,28
- Presiune de vapori :

Temperatura [°C]:	−13,0	22,2	49,7	70,7	110,0	132,2
Presiune [mbar]:	1,3	13,3	53,3	133	533	1013

- Căldură de vaporizare [kJ/kg] la 100° = 329,5
  200° = 302,7
- Căldură molară la 20°C [J/mol K] = 150
- Conductibilitate termică la 20°C [W/mK] = $128 \cdot 10^3$
- Căldură de topire [kJ/kg] = 84,897
- Temperatură de topire [C°] = 45,2
- Temperatura de solidificare [°C] = −45,6
- Temperatură de fierbere [°C] = 132,2
- Entalpie de formare [kJ/mol] = 10,65
- Entropie [J/mol K] = 194,1
- Indice de refracție la 20°C = 1,5248
- Căldură de ardere [J/kg] = $24,285 \cdot 10^6$
- Temperatură critică [°C] = 359,2
- Presiune critică [bar] = 45,183
- Temperatură de inflamare [°C] = 28
- Temperatură de aprindere [°C] = 600
- Limite de explozie [% vol] = 1,83—9,23
- Constanta dielectrică la 20°C = 5,605

Este solubil în solvenți organici obișnuiți. Solubilitatea în apă 0,049 g MCB în 100 g. apă la 30°C și 0,046 g. apă în 100 g. MCB la 20°C. Formează azeotropi cu : apă (71,6% MCB cu $t_f = 90,2$°C). alcool *n*-propilic (18% MCB cu $t_f = 96,9$°C), acid formic (41% MCB cu $t_f = 93,7$ C), acid acetic (41,5% MCB cu $t_f = 114,6$°C), *n*-butanol (46% MCB cu $t_f = 165,4$°C). Formează cu benzenul un eutectie având 24% benzen la −60,5°C. Formează și azeotropi ternari cu HCl și apă (74,5 MCB, 5,3% HCl și 20,2% apă cu $t_f = 96,9$°C).

Diclorbenzen. Izomerul *1,2* — și *1,3* — sînt lichide incolore, combustibile, insolubile în apă și solubile în diferiți solvenți organici. *1,4*-Diclorbenzen este o substanță cristalină, incoloră, puternic mirositoare. Caracteristicile fizice ale celor 3 izomeri sînt date în tabelul 8.2.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.2. **Caracteristicile fizice ale diclorbenzenilor**

Izomerul	*1, 2-*	*1, -*	*1, 4-*
Densitate la 20°C [g/cm³]	1,2983	1,2884	1,5039 (25°C)
Temperatură de solidificare [°C]	−17,03	−24,76	+53,08
Căldura de topire, [kJ/mol]	12,9	12,9	18,16
Temperatură de fierbere [°C]	179	173	173,9
Presiune de vapori la temperatura [°C]:			
1,3 m bar	20	12,1	—
13,3 m bar	59,1	52,1	54,8
53,3 m bar	89,4	82,0	84,8
133 m bar	112,9	105,0	108,4
553 m bar	155,8	149,0	150,2
1013 m bar	179,0	173,0	173,9
Căldură de vaporizare [kJ/kg]	273,0	262,9	264,6
Căldură specifică [J/kg]	1131,4	1131,4	922,1
Indice refracție-n_D^{20}	1,5501	1,5474	1,5285
Temperatură critică [°C]	—	—	396
Temperatură de inflamare [°C]	67	65	65
Temperatură de aprindere [°C]	500	500	500
Entalpie de formare [kJ/mol]	−17,57	−20,46	−42,34
Conductibilitate electrică la 20°C	0,134	0,111	0,069
Solubilitate în apă la 20°C [g]	0,134	0,111	0,069

Triclorbenzen. Se prezintă sub formă de 3 izomeri. *1,2,3*-Triclorbenzen și *1,3,5*-triclorbenzen sînt substanțe ce cristalizează, primul sub formă de plăci, iar al 2-lea-acicular. *1,2,4*-Diclorbenzenul este un lichid incolor, greu inflamabil. Caracteristicile fizice ale celor 3 izomeri sînt date în tabelul 8.3.

Tabelul 8.3. **Caracteristici fizice ale triclorbenzenilor**

Izomerul	*1, 2, -*	*1, 2, 4-*	*1, , 5-*
Densitate la 100°C [g/cm³]	1,3880	1,3741	1,3564
Temperatură de solidificare [°C]	52,4	17,2	62,6
Temperatură de topire [°C]	53,5	17,0	63,5
Căldură de topire [kJ/mol]	17,4	15,48	17,4
Temperatura de fierbere [°C]	220,4	213,5	207,7
Presiune de vapori la temperatura [°C]			
1,3 m bar	40,0	38,4	—
13,3 m bar	85,6	81,7	78,0
53,3 m bar	119,8	114,8	110,8
133 m bar	146,0	140,0	136,0
533 m bar	193,5	187,7	183,0
1013 m bar	218,5	213,0	208,4
Căldură de vaporizare [kJ/kg]	242,4	241,2	236,1
Temperatură critică [°C]	489,5	461,8	470,8
Temperatură de inflamare [°C]	113	110	107
Temperatură de aprindere [°C]	500	500	500

Triclorbenzenii sînt insolubili în apă, dar solubili în mulți solvenți organici.

Scanned with OKEN Scanner

Tetraclorbenzen. Cristalizează acicular, fără culoare. Caracteristicile fizice ale celor trei izomeri sînt date în tabelul 8.7.

Tabelul 8.4. **Caracteristici fizice ale tetraclorbenzenilor**

Izomerul	*1, 2, 3, 4-*	*1, 2, 3, 5-*	*1, 2, 4, 5-*
Densitate la 100°C [g/cm³]	1,539	1,523	1,454 (150°C)
Temperatura de solidificare [°C]	46,5	49,6	139,1
Temperatura de topire [°C]	47,5	51,0	141,0
Temperatura de fierbere [°C]	254,0	246,0	245,0
Presiune de vapori la temperatura [°C]			
1,3 m bar	68,5	58,2	—
13,3 m bar	114,7	104,1	—
53,3 m bar	149,2	140,0	146,0
133 m bar	175,7	168,0	173,5
533 m bar	225,5	220,0	220,5
1013 m bar	254,0	246,0	245,0
Căldura de vaporizare [kJ/kg]	216,63	217,89	224,07
Temperatura critică [°C]	498,5	562,1	486,6

Tetraclorbenzenii sînt insolubili în apă, dar solubili prin încălzire în mulți solvenți organici.

Pentraclorbenzen. Cristalizează sub formă aciculară, sub formă de ace incolore. Are următoarele caracteristici fizice

— Densitate la 100°C [g/cm³] = 1,625
— Temperatură de solidificare [°C] = 83,7
— Temperatura de topire [°C] = 85,0
— Căldura de topire [kJ/kg] = 70,26
— Temperatura de fierbere [°C] = 276
— Presiune de vapori :

Temperatura [°C] =	98,6	144,3	178,5	205,5	251,6	276
Presiune [mbar] =	1,3	13,3	53,3	133	533	1013

Insolubil în apă, dar solubil la încălzire în benzen, cloroform, eter, disulfură de carbon și tetraclorură de carbon.

Hexaclorbenzen (perclorbenzen). Cristalizează sub formă de cristale monoclinice, prismatice. Sublimează ușor. Are caracteristicile

— Temperatură de solidificare [°C] = 228,2
— Temperatură de topire [°C] = 229—230
— Căldură de topire [kJ/kg] = 79,39
— Temperatură de fierbere [°C] = 309,4
— Presiune de vapori :

Temperatura [°C] =	114,4	166,4	206,0	235,5	283,5	303,4
Presiune [mbar] =	1,3	13,3	53,3	133	533	1013

Solubil în benzen, cloroform, piridină, eter.

Scanned with OKEN Scanner

8.1.7. Specificația produsului. Utilizări

Monoclorbenzen produs tehnic are o concentrație de min. 99,5% densitate 1,10—1,12 g/cm³, temperatură de solidificare —45°C, interval de distilare max. 0,8°C.

S-a utilizat multă vreme pentru fabricarea fenolului. Circa 60% din producția de clorbenzen se folosea în acest scop. Odată cu apariția procedeului petrochimic de obținere a fenolului *via* izopropilbenzen, această cale și-a pierdut din importanță. Se mai utilizează pentru fabricarea coloranților (inclusiv a anilinei), pentru producerea insecticidelor (circa 20% se utilizează la fabricarea DDT), intermediarilor textili, produselor farmaceutice, ca solvent și agent de spălare.

Diclorbenzen. Izomerul *orto-* se obține lichid de puritate 99% având densitate 1,3 g/cm³, temperatură de solidificare 17,5°C și interval de distilare 1 °C. Izomerul *para-* se obține sub formă de solzi de puritate 99%, având densitate 1,5 g/cm³, temperatură de solidificare 52,7°C, interval de distilare max. 1°C.

o-Diclorbenzenul se folosește împreună cu alți solvenți pentru a îndepărta Pb și alte depozite din motoare [46]. În aeronautică se folosește pentru îndepărtarea depozitelor de gume din carburatoare. Se mai folosește și ca agent termic. Împreună cu alcooli superiori se utilizează ca agent contra ruginii.

p-Diclorbenzenul este un intermediar pentru coloranți și produse farmaceutice. Se mai folosește contra moliilor și ca agent deodorant pentru încăperi.

Triclorbenzen. Izomerul *1,2,3,* — se obține sub formă de solzi sau topitură, de concentrație 99%, având temperatura de solidificare 52°C, și interval de distilare max. 1°C. Izomerul *1,2,4,* — se obține ca lichid de concentrație 90—99%, densitate 1,4 g/cm³, temperatură de solidificare 16—17°C și temperatura de fierbere 214°C. Acesta din urmă se întrebuințează ca intermediar pentru agenți textili și antidăunători. Se mai folosește ca agent de răcire în instalații electrice și ca solvent de recristalizare a unor substanțe cu punct de topire ridicat, precum și pentru fabricarea *2, 5*-diclorfenolului [47].

Tetraclorbenzen. Mai important este *1. 2, 4, 5*— care se utilizează ca intermediar pentru antidăunători agricoli și ca substanțe rezistente la foc. Se obține sub formă de cristale alb-cenușii de concentrație 98—99%, având temperatură de solidificare 138°C.

Pentaclorbenzen. Se obține sub formă de cristale aciculare. Se folosește ca materie pentru pentaclornitrobenzen — un antidăunător agricol.

Hexaclorbenzen. Servește pentru fabricarea antidăunătorilor agricoli, ca ingredient pentru cauciucuri și pentru obținerea pentaclorfenolului. Se obține ca pulbere alb-gălbuie, de concentrație 99%, având temperatura de solidificare de 227°C.

8.1.8. Toxicitate, pericole

Monoclorbenzen. Introducerea unui atom de clor în molecula de benzen micșorează toxicitatea acestuia din urmă. Efectul este invers ca în cazul substituției clorului în combinațiile alifatice [48]. Clorbenzenul nu are

Scanned with OKEN Scanner

un efect toxic la nivelul sîngelui ca benzenul, întrucît nu conduce la intermediari hematotoxici. Prin ingerare este un toxic al sistemului nervos central [49]. Nu s-au semnalat cazuri de intoxicare profesională cu clorbenzen. Inhalarea de vapori de clorbenzen timp îndelungat conduce treptat la o intoxicare acută. S-a propus o concentrație admisibilă în aer de 75 ppm [50], care însă ar fi prea ridicată. Concentrația la care se simte mirosul este de 60 ppm.

Vaporii de clorbenzen formează cu aerul amestecuri explozive. De aceea se va interzice fumatul și prezența focului.

Diclorbenzen. În caz de expunere prelungită la concentrații mari poate provoca paralizia sistemului nervos central și îmbolnăvirea ficatului. Are efect iritant local asupra pielii. Izomerul *orto-*, folosit ca solvent pentru lacuri, trebuie limitat la o concentrație de vapori în aer de 50 ppm [51]. Este detectabil după miros la 2—4 ppm. Izomerul *para-* este mai puțin toxic. Folosirea lui împotriva moliilor este mai puțin periculoasă pentru om decît naftalina. Concentrația admisibilă în aer se situează la 75 ppm. La concentrații de 40—60 ppm s-a observat o iritare a mucoaselor ochilor.

Triclorbenzen. Cercetări făcute asupra animalelor nu au semnalat o acțiune toxică, în afara unor lăcrimări ale ochilor.

Drept limită superioară s-a propus o concentrație de 25 ppm de vapori de triclorbenzen în aer.

Tetraclorbenzen. Inhalarea de praf sau vapori de tetraclorbenzen are un efect dăunător.

Hexaclorbenzen. Nu este toxic. Nu s-au semnalat cazuri de îmbolnăvire. Se utilizează în locul compușilor cu mercur, foarte toxici, la protecția cerealelor de însămînțare. Dacă acestea se folosesc însă la prepararea pîinii, se produc dermatite [52].

8.1.9. Derivați ai clorbenzenului

Clornitrobenzen. Prin nitrarea clorbenzenului cu amestec nitrant la 40—70°C și raport molar HNO_3/substrat de 1/1 se obține cu randament de 98% un amestec de izomeri avînd compoziția : 35% *o*-clornitrobenzen, 64% *p*-clornitrobenzen și 1% *m*-clornitrobenzen.

Nitrarea are loc în prezență de catalizatori acid fosforic [53] sulfolan [54], SiO_2/Al_2O_3/, [55] în fază gazoasă sau în prezență de $AlCl_3$ [56], sulfat de calciu [57] sau acizi sulfonici [58]. Cei 3 izomeri pot fi separați printr-o combinație de procese de fracționare și cristalizare. *m*-clornitrobenzen se mai obține prin clorurarea nitrobenzenului în prezență de clorură de fier (III) [59], triclorură de fosfor [60] sau iod [61] la 70—120°C. Amestecul de izomeri conține 86% *m*-clornitrobenzen, 9,5% *p*- și 4,1% *o*-clornitrobenzen.

o-Clornitrobenzenul se folosește pentru producerea de : *o*-nitrofenol, *o*-aminofenol, *o*-fenitidină, *o*-nitrofenetol, *o*-nitroanilină (colorant portocaliu), *o*-nitroanisidin (colorant roșu), *o*-cloranilină (colorant galben), *o*-nitrodifenileter, guajacol, vanilină, *o*-hidroxichinolină, etc.

p-Clornitrobenzenul este materia primă pentru : *p*-nitrofenol, *p*-cloranilină, *p*-nitrofenetol, *1,2* diclor-*4*-nitrobenzen, *p*-nitroanisol, *p*-fenil-

Scanned with OKEN Scanner

endiamină, *p*-nitroanilină (colorant roșu). *m*-Clornitrobenzen se folosește pentru producerea de antidăunători pentru plante.

Diclornitrobenzen. Izomerii *1,2*-diclor-*4*-nitrobenzen și *1,2*-diclor-*3*-nitrobenzen se produc prin nitrarea *o*-diclorbenzenului la 35—60°C. Se obține un amestec conținînd 90% din izomerul *1,2*-diclor-*3*-nitrobenzen [62]. Separarea izomerilor se face prin cristalizare. Prin clorurarea *p*-clornitrobenzenului în prezență de clorură de fier (III) la 95—105°C se obține *1,2*-diclor-*4*-nitrobenzen [63]. *1,4*-Diclor-*2*-nitrobenzen se produce prin nitrarea *p*-diclorbenzenului la 35—65°C cu randament de 98%.

Diclornitrobenzenii se folosesc pentru producerea unor coloranți ca: *3*-clor-*4*-anisidină, *3,5*-dicloranilină, *4*-clor-*2*-nitroanilină etc.

Clordinitrobenzen. Izomerii *1*-clor-*2,4*-dinitrobenzen și *3*-clor-*1,3*-dinitrobenzen se produc prin nitrarea *p*-clornitrobenzenului și *o*-clornitrobenzenului. Acești produși se folosesc, de asemenea, pentru fabricarea de coloranți.

D.D.T. *p, p'*-diclor-difenil-triclor-metil metan) se obține prin condensarea cloralului cu clorbenzen în prezența acidului sulfuric

$$Cl_3C-CHC + 2\ C_6H_5Cl \rightarrow Cl_3C-CH(C_6H_4Cl)_2 + H_2O$$

D.D.T. a fost folosit multă vreme ca insecticid eficace.

BIBLIOGRAFIE

1. Vîntu, V. — *"Tehnologie petrochimică"*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1964.
2. Mac Mullin, R. B. — In : Chem. Eng. Progr., 41, 1948, p. 183
3. * * * — BIOS Final Report, I, 1869.
4. Brunjes, A. S., Bogart, M. J. P. — Brevet S.U.A. nr. 2 470 336 (1949), Lummus Co.
5. Kirk-Othmer — *"Encyclopedia of Chemical Technology"*, Ed. a 2-a, 1964, John Wiley and Sons, Inc., vol. 5, p. 257.
6. Kolbe, E., Brandmair, F — In : Chem. Ing. Tech., 35, 1963, p. 262.
7. * * * — DAS nr. 1 493 381 (1965), Universal Oil.
8. * * * — DAS nr. 1 224 022 (1960), Farbwerke KHoechst.
9. Crawford, R. M. — In : Eng. Chem. News, 25, 1977, p. 237.
10. Prahl, W., Mathes, M. — Brevet German nr. 575 765 (1933), Raschi g.
11. * * * — DAS nr. 1 443 988 (1962), Hooker Chem. Co.
12. Schoenemann, K. — In : Chem. Ind., 1953, p. 529.
13. * * * — Brevet R.F.G. nr. 1 518 164 (1963), Vulcan Materials.
14. * * * — Brevet Belgia nr. 636 194 (1964), Union Carbide.
51. Loeser, E. R., Schmidt, J. H. — Brevet Canada nr. 577 747 (1954), Union Carbide.
16. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 608 591 (1948), Niagara Alkali Comp.
17. Ballester, M. — In : Bull. Soc. Chim. France, 7, 1966.
18. Moyer, W. N. — Brevet SUA nr. 2 152 357 (1939), Solvay.
19. Pfeil, E. — In : Angew. Chem. 65, 1963, p. 155.
20. * * * — DAS nr. 1 468 241 (1968), Monsanto.
21. * * * — BIOS 986, I, 151
22. Kovacic, P., Brace, N. O. — In : J. Amer. Chem., 26, 1961, p. 1310.
23. * * * — Brevet SUA nr. 1 949 6040 (1931), Dow Chem.
24. * * * — Brevet Franța nr. 1 209 222 (1961), Ugine.
25. * * * — Brevet SUA nr. 2 123 857 (1937), Dow Chem.
26. * * * — Brevet SUA nr. 2 123 857 (1937), Dow Chemical.
27. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 958 708 (1951), Union Oil.
28. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 170 961 (1961), Dow Chemical.
29. * * * — DAS nr. 2 332 889 (1973), Rhone-Progil.

Scanned with OKEN Scanner

30. * * * — BIOS 986, I, 151.
31. * * * — DAS nr. 1 468 241 (1968), Monsanto Chem.
32. Redman, H. E., Weimer, P. E. — Brevet SUA nr. 2 943 114 (1954), Ethyl Corp.
33. Lock, G. — In : Chem. Ber., 66, 1933, p. 1527.
34. * * * — Brevet SUA nr. 2 690 458 (1951), Etyl Corp.
35. Boehringen, C. H. — DAS nr. 1 102 123 (1955).
36. * * * — DAS 1 078 556 (1958), B.A.S.F.
37. * * * — Brevet R.F.G. nr. 947 304 (1954).
38. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 849 500 (1955), Allied Chem. Corp.
39. * * * — In : Chem. Ing. Techn., 45, 1973, p. 1 367.
40. Nicolaisen, B. H. — Brevet S.U.A. nr. 2 777 003 (1958), Olin Mathieson Corp.
41. * * * — Brevet R.F.G. nr. 973 588 (1960), B.A.S.F.
42. * * * — Brevet R.F.G. nr. 1 100 610 (1961), Hoechst.
43. Foster, R. T. — Brevet Canada nr. 544 274 (1953), I.C.I.
44. Zhulin, V. M., Butuzov, V. P. — In : Izvest, Akad. Nauk U.R.S.S., 1956, p. 730.
45. Enghin, A. L. — Brevet U.R.S.S. nr. 172 736 (1966).
46. Bland, M. R. — Brevet S.U.A. nr. 2 964 429 (1960).
47. * * * — In : Chem. Eng. Mews, 29, 1951, p. 5 290.
48. Hunter, D. D. — *"The Diseases of Occupations"*, Ed. The English University Press, London, 1964.
49. Fairhall, L. T. — *"Industrial Toxicology"*, Ed. The Williams and Wikins, Baltimore, 1949
50. * * * — In : Amer. Ind. Hyg. Ass. J. 25, 1964, p. 97.
51. Hollingsworth, R. L. — In : Arch. Ind. Health, 17, 1958, p. 180
52. Cam, C. — In : J. Amer. Med. Ass., 88, 1963, p. 183
53. * * * — DOS nr. 2 422 306 (1973), Monsanto.
54. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 140 319 (1963), U.O.P.
55. * * * — DAS nr. 2 510 095 (1974), Teijin Ltd.
56. * * * — Brevet Anglia nr. 1 018 147 (1963), U.O.P.
57. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 957 889, Air Products
58. * * * — Brevet Japonia nr. 7 386 832 (1972), Sumitomo
59. * * * — Brevet Anglia nr. 1 247 660, România
60. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 005 031 (1958), Du Pont
61. Zetkin, V. I. , ș.a. — In : J. prikl. himii, Leningrad, 41 (2), 1968.
62. Zaharov, E. V., ș.a. — In : J. prikl. himii, Leningrad, 47 (4) 1974, p. 1587—91.
63. Wieteska, E. Herczyk, J. — Brevet Polonia (1967).

8.2. HEXACLORCICLOHEXAN. LINDAN

Este cunoscut sub numele impropriu de *Lindan* sau *Gamexan* care este izomerul γ al hexaclorciclohexanului.

A fost obținut pentru prima oară de *Faraday* în 1825 prin adiția clorului la benzen la lumina solară. *Peligot* și *Laurent* au stabilit compoziția chimică. Prima indicație privind structura izomerică a aceste substanțe a fost dată de *Meunier* în 1887, care a sesizat 2 puncte de topire diferite. *Van der Linden* a stabilit în 1922 existența a 4 izomeri, printre care și izomerul γ. De aici și numele de *Lindan* dat acestui izomer. Abea în 1944 s-a stabilit că proprietăți insecticide are numai izomerul γ. Ceilalți izomeri nu au o aplicabilitate practică importantă. Numele de *Gamexan* a fost dat de I.C.I., el devenind principalul concurent al D.D.T (descoperit în 1939) în combaterea insecticidelor.

Dintre cei 8 izomeri posibili ai hexaclorciclohexanului (HCH) au putut fi determinate structurile izomerilor α, β, δ, γ și ε. Pentru studierea

Scanned with OKEN Scanner

izomerilor HCH s-au folosit difracţia cu raze X, difracţia cu electroni şi reacţii de clorurare şi dehidroclorurare. [1]. Modelul structural al izomerului γ este arătat în figura 8.5. Poziţia atomilor de clor este aaa eee (a — axial, e —ecuatorial). Se observă că legăturile C—C ce formează inelul arată deviaţii faţă de distanţa legăturii C — C de 1,54 Å. Aceasta se datoreşte distorsionării cauzate de forţe interatomice din moleculă.

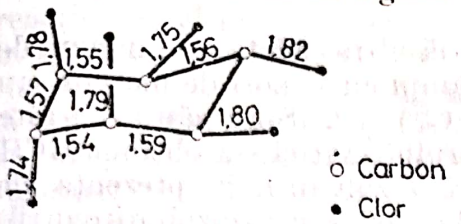


Fig. 8.5. Modelul structural al izomerului γ.

Pînă în prezent nu s-a elucidat încă dece izomerul γ posedă o activitate insecticidă, în timp ce ceilalţi izomeri nu o au. Toxicitatea izomerului γ faţă de insecte este de 300 ori mai mare decît a izomerilor α şi δ şi de 2000 ori mai mare faţă de izomerul β.

8.2.1. Condiţii de reacţie. Mecanism

Clorurarea benzenului la hexaclorciclohexan are loc în prezenţa luminii şi în absenţa catalizatorilor de substituţie după reacţia

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6 \qquad \Delta H = -33 \text{ kcal/mol} \qquad (8.9)$$

Temperatura de lucru este de 10—60°C, la presiunea atmosferică. În unele procedee se lucrează la temperaturi sub 5°C [2], dar în mod uzual aceasta se situează între 25—30°C. Se foloseşte un exces de benzen acesta servind ca mediu de clorurare. Raportul benzen/clor este de 8/1 pînă la 12/1. S-au propus şi alte medii de clorurare ca : tetraclorură de carbon [3], cloroform, dicloretan, tetracloretan [4], acetonă, clorură de acetil [5].

Cristalele de HCH obţinute conţin un amestec de izomeri, precum şi cantităţi mici de mono-, di- şi triclorbenzen ca urmare a unor reacţii secundare de substituţie. Proporţia de izomer γ variază după procedeu între 10 şi 15%. În cele mai multe procedee se obţin însă amestecuri conţinînd 10—12% izomer γ.

După unii autori [6], adiţia clorului la benzen ar avea loc printr-un mecanism homolitic prin radicali şi atomi liberi. Este o reacţie în lanţ, iniţierea reacţiei avînd loc prin adiţia unui atom de clor la una din dublele legături ale benzenului. S-ar produce următoarea succesiune de reacţii :

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\,Cl^{\bullet} \qquad (8.10)$$

$$C_6H_6 + Cl^{\bullet} \rightarrow C_6H_6Cl^{\bullet} \qquad (8.11)$$

$$C_6H_6Cl^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_2 + Cl^{\bullet} \qquad (8.12)$$

$$C_6H_6Cl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_4 \qquad (8.13)$$

$$C_6H_6Cl_4 + Cl^{\bullet} \rightarrow C_6H_6Cl_5^{\bullet} \qquad (8.14)$$

$$C_6H_6Cl_5^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6 + Cl^{\bullet} \text{ sau}$$

$$C_6H_6Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6 \qquad (8.15)$$

Scanned with OKEN Scanner

S-a constatat că o anumită concentrație a clorului în reactor favorizează formarea izomerului γ [7]. Această influență poate fi asociată cu ultima etapă a mecanismului de mai sus (8.15), în care tetraclorura este convertită în hexaclorciclohexan.

Drept sursă de iradiere s-a utilizat lumină ultravioletă cu lungime de undă de 3500—5000 Å, lumină produsă de lămpi cu vapori de mercur sau radiații γ de la o sursă radioactivă (de ex. C_0^{60}) [8]. S-au căutat și alte mijloace de inițiere a reacției de adiție a clorului. Astfel s-a obținut HCH clorurînd benzenul la întuneric, cu sau fără dizolvanți, în prezența de inițiatori de radicali liberi (ex. peroxid de benzoil sau azoizobutironitril) [9]. Este tot o reacție radicalică, inhibată de oxigenul molecular, care datorită afinității sale pentru radicali, formează cu aceștia radicali peroxidici (R—O—O—).

Hexaclorciclohexan s-a obținut și prin clorurarea benzenului la întuneric cu clor lichid la —15°C în absența inițiatorilor [10]. În aceste condiții mecanismul reacției de clorurare ar trebui să fie complet diferit față de cel radicalic arătat mai sus. Nu s-a explicat modul în care decurge reacția în acest caz, dar probabil că este vorba de un mecanism heterolitic prin intermediari ionici.

Prezența unor substanțe în mediul de clorurare, cum ar fi: sulf, seleniu, telur (sau cloruri ale acestor elemente), disulfură de benzil, nitrotoluen, acizi carboxilici, săruri de amoniu [11], dialchilperoxidicarbonați [12], disulfură de tetrametil tiuram [13] ar avea un efect favorabil asupra proporției de izomer γ în HCH brut.

8.2.2. Procedee de fabricație

Hexaclorciclohexanul brut produs prin clorurarea benzenului nu servește decît ca materie primă pentru extragerea izomerului γ. De aceea, fabricarea Lindanului comportă 2 faze principale: clorurarea benzenului și separarea izomerului γ.

a. **Clorurarea benzenului.** Poate fi realizată discontinuu sau continuu. În primele procedee s-a lucrat discontinuu, în fază lichidă, barbotînd clor prin benzen la 20—40°C, la lumină solară sau artificială în prezența unei soluții diluate de NaOH de 2% [14]. S-au obținut amestecuri conținînd 55% α, 14% β, 10—12% γ, 8% δ și 3—4% ε, deși metodele de dozare ale acestor izomeri în amestec sînt încă discutabile.

Într-un procedeu elaborat de *BASF* clorurarea are loc în dispersie apoasă [15], iar într-un alt procedeu [16] clorurarea se efectuează în dispersie apoasă alcalină.

În procedeele discontinui clorurarea are loc în reactoare căptușite cu Pb la lumina unor lămpi cu vapori de mercur. Ea e continuă pînă cînd concentrația HCH în masa de reacție este de 12—15%. La concentrații mai mari are loc depunerea unor izomeri mai greu solubili. Clorul dizolvat se îndepărtează prin suflare cu aer, după care masa de reacție este concentrată prin evaporare. Benzenul recuperat se recirculă.

Într-un procedeu continuu realizat de *Stauffer* [17], clorul și benzenul se alimentează continuu în 2 reactoare în serie. Reacția are loc la 40—60°C

Scanned with OKEN Scanner

și presiune atmosferică. La temperaturi mai ridicate se formează monclorbenzen în cantități însemnate. Reactoarele de fotoclorurare sînt căptușite cu Pb. Reacția se controlează măsurînd periodic densitatea masei de reacție, astfel încît concentrația HCH să fie de 13—15%. Apoi soluția se evaporă la 85—88°C, iar benzenul recuperat este recirculat. După evaporarea parțială a benzenului, produsul cristalizează prin răcire. Izomerii α și β mai puțin solubili, se separă prin filtrare. Din filtrat restul de benzen se îndepărtează prin antrenare cu abur. Amestecul benzen-apă, după condensare, se separă în cele 2 faze, benzenul fiind recirculat la reacție. Reziduul topit este apoi turnat în tăvi de metal. HCH brut obținut în acest procedeu conține pînă la 25% izomer γ.

Un alt procedeu continuu utilizat de *Nippon Soda* efectuează clorurarea la 25—30°C prin iradiere cu lumină ultravioletă tot în 2 fotoclorura-

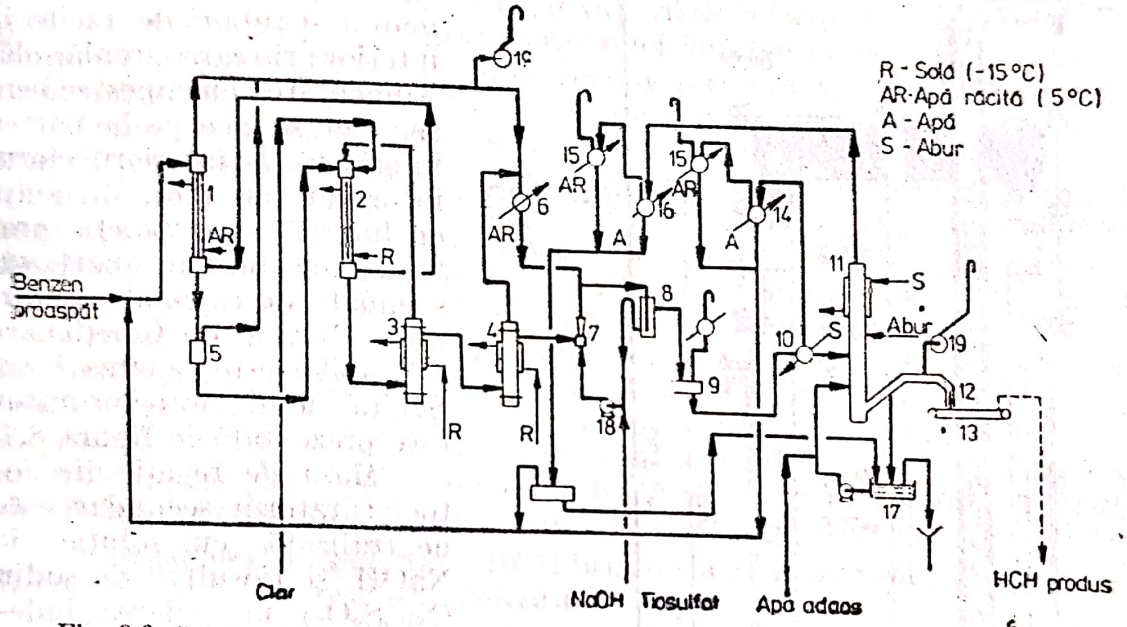


Fig. 8.6. Schema procedeului continuu de fabricare a hexaclorciclohexanului:
1 — absorber gaz rezidual; *2* — absorber clor; *3* — fotoclorurator primar; *4* — fotoclorurator secundar; *5* — vas soluție absorbită; *6* — condensator gaz rezidual; *7* — ejector; *8* — decantor primar; *9* — colector masă de reacție; *10* — concentrator; *11* — distilator; *12* — elevator; *13* — conveior; *14* — condensator concentrator; *15* — condensator gaz rezidual; *16* — condensator distilator; *17* — bazin apă reciclu; *18* — pompă; *19* — ventilator.

toare în serie. O schemă simplificată a acestui procedeu este arătată în figura 8.6. Mai întîi are loc o absorbție cît mai completă a clorului în benzen în absorbere răcite cu sodă Clorul neabsorbit în aceste absorbere, confecționate din grafit sau alt material rezistent la coroziune, intră într-un absorber final de gaz rezidual, unde absorbția are loc tot în benzen. Amestecul de benzen și clor din absorbere, cu temperatura de 5—10°C, alimentează reactorul primar unde are loc reacția propriu-zisă de fotoclorurare. Omogenizarea masei de reacție și antrenarea clorului nereacționat se face prin barbotare cu azot. Gazele din fotocloruratorul primar sînt dirijate spre absorberele de clor. Masa de reacție din fotocloruratorul primar, care conține circa 5 g/l clor nereacționat și circa 0,4 g/l HCl rezultat din

Scanned with OKEN Scanner

reacția de substituție cu formare de monoclorbenzen, deversează în fotocloruratorul secundar unde are loc desăvîrșirea reacției de clorurare la temperatura de 35—40°C. Densitatea masei de reacție în acest reactor este de aproximativ 0,945 g/cm³, iar conținutul de clor — sub 0,1 g/l. Gazele din fotocloruratorul secundar, ce conțin benzen antrenat, precum și clorul neabsorbit în absorberul final de gaz rezidual sînt dirijate spre un condensator răcit cu solă în vederea recuperării benzenului.

Întreg sistemul absorbție-fotoclorurare este menținut sub un ușor vacuum (100 mm col. apă). După condensatorul de benzen, gazele reziduale, constituite din clor nereacționat, acid clorhidric, azot și cantități mici de benzen, sînt neutralizate prin spălare cu soluție de NaOH și sulfit de sodiu.

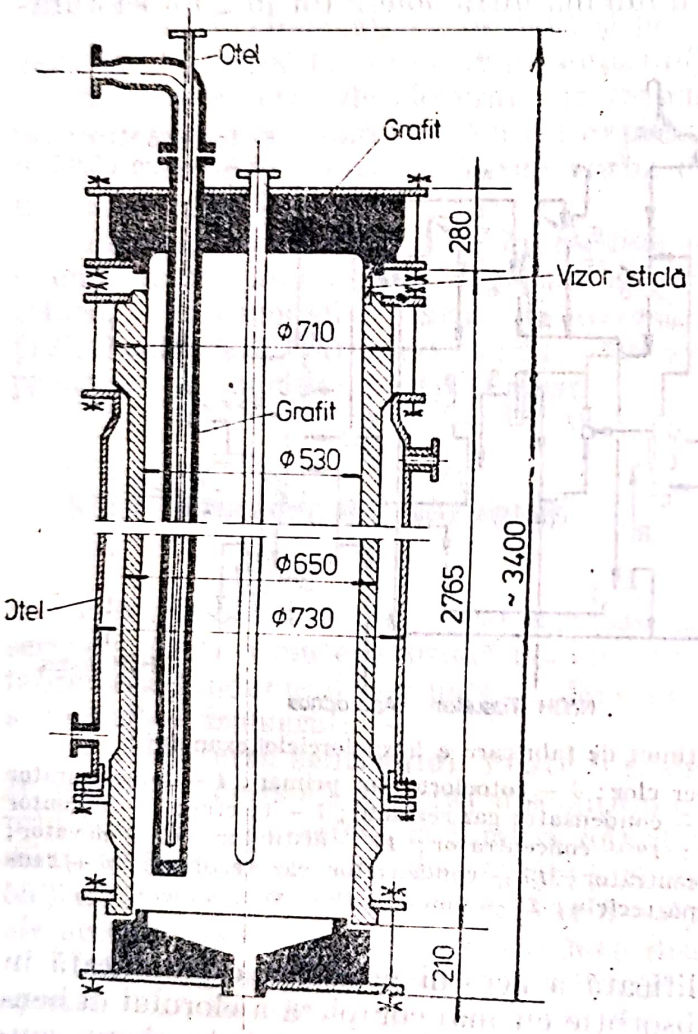


Fig. 8.7. Reactor de fotoclorurare.

Fotocloruratoarele sînt confecționate din grafit și prevăzute cu răcire exterioară în manta și tuburi de răcire în interior prin care circulă solă. Alimentarea cu amestec benzen-clor se face pe la partea inferioară. În interiorul cloruratorului sînt montate lămpi cu lumină ultravioletă protejate în tuburi de quarț, suspendate de capacul reactorului. Durata de funcționare a lămpilor este de circa 1 an. Schița unui fotoclorurator este prezentată în figura 8.7.

Masa de reacție din fotocloruratorul secundar este neutralizată cu soluție de NaOH și tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$) în vederea îndepărtării HCl și clorului. Pentru realizarea contactului intim dintre masa de reacție și soluția de neutralizare se utilizează un ejector de grafit, în care—prin depresiunea creată de circulația soluției de neutralizare—se antrenează masa de reacție. Separarea soluției de neutralizare de masa de reacție neutralizată se face prin diferență de densitate (densitatea soluției de neutralizare este de circa 1,12 g/cm³). Masa de reacție ce conține 10—15% HCH este apoi concentrată pînă la circa 30% într-un evaporator încălzit cu abur. Benzenul care mai rămîne în masa de reacție este antrenat cu vapori de apă într-un aparat de tip coloană care are și rolul de cristalizator. Aburul se injectează

Scanned with OKEN Scanner

prin mai multe duze de distribuție. Amestecul de benzen și abur după condensare, este separat prin decantare, benzenul fiind recirculat la reacție, iar apa — în sistemul de apă de răcire și cristalizare. Alimentarea masei de reacție se face aproape de suprafața apei de cristalizare unde sînt amplasate și duzele de injecție a aburului de antrenare. Prin antrenarea benzenului de către abur, masa de reacție se saturează în HCH și cade prin gravitație către baza aparatului. În apropierea duzelor de injecție a aburului, ea pierde aproape complet benzenul și, în contact cu apa, cristalizează sub formă de granule.

Mărimea granulelor de HCH depinde de raportul dintre debitele de abur și masă de reacție, care este cuprins între 0,5—0,6 kg/kg. La un exces de abur, benzenul distilă prea repede, masa de reacție se saturează brusc în partea superioară a aparatului rezultînd particule fine de HCH care sînt antrenate de apa de cristalizare. Randamentul în HCH scade și în plus se antrenează praf de HCH cu vaporii de benzen și apă care înfundă țevile condensatorului. La debite prea mici de abur nu are loc antrenarea completă a benzenului din masa de reacție și ca urmare HCH cristalizează cu o cantitate de benzen rezultînd cristale moi ce conțin peste 3% benzen.

Granulele de HCH cristalizate în apă cad la fundul cristalizatorului trecînd printr-o zonă răcită cu apă în manta și sînt preluate de un elevator cu cupe și descărcate pe o bandă transportatoare. Pe parcursul de la baza cristalizatorului pînă în partea superioară a elevatorului unde este descărcat pe bandă transportatoare, HCH pierde apa antrenată care se scurge prin sita cupelor și este apoi transportat la maturare.

Cristalele de HCH aderă pe pereții cristalizatorului și se acumulează în timp conducînd la formarea unui strat continuu (pod) de HCH pe toată secțiunea cristalizatorului în zona mantalei de răcire făcînd astfel imposibilă căderea granulelor către baza aparatului. Pentru a preveni aceste depuneri, cristalizatorul se suflă cu azot, iar la anumite intervale de timp (circa 15 zile) se scoate capacul și se curăță.

b. **Separarea izomerului** γ. HCH brut de la clorurare conține circa 13% izomer γ, 86% alți izomeri și circa 0,8% apă.

Pentru extracția izomerului γ s-au folosit inițial solvenți ca : ciclohexan, tricloretilenă, acid acetic glacial, acetat de metil, toluen, xileni singuri sau în amestec cu eter de petrol) [18]. Extracția are loc după tehnici convenționale. Izomerul γ se dizolvă în solvent, în timp ce ceilalți izomeri inactivi rămîn în suspensie. Prin recristalizarea din solvent se obține izomerul γ. Prin recristalizare fracționată (cristalizări repetate)se poate obține un produs cu conținut de izomer γ de 100%.

Ulterior s-a utilizat ca solvent de extracție metanol [14]. HCH este uscat în prealabil și măcinat înainte de extracție. Cristalizarea lui se face din soluție metanolică obținîndu-se Lindan brut, care este apoi purificat tot prin recristalizare.

În procedeul utilizat de *Columbia Southern* [19], în care produsul de la clorurare conține 80% din izomerul γ în fază lichidă, se crește temperatura și apoi se răcește treptat. După filtrare, lichidul este cristalizat obținîndu-se un produs cu 50% izomer γ. Procedeul *Pensalt* [20] utilizează extracție în contracurent cu hexan și nitrometan. La baza coloanei se obține 43% izomer γ, 26% izomer α și 23% izomer β. Izomerul γ pur

Scanned with OKEN Scanner

se poate obține din amestecul de HCH brut și prin formare de complex a izomerului γ cu acid antranilic și descompunerea complexului format prin încălzire cu soluție apoasă de metanol [21].

Producători comerciali de Lindan sînt: *Hooker* (S.U.A.), *Nippon Soda* (Japonia), *Bochringer*, *Celamerk* (RFG) și alții.

Oricare ar fi procedeul utilizat pentru fabricarea HCH, proporția de alți izomeri, în afară de izomerul γ, este de minimum 80%. În vederea găsirii unui debușeu pentru acești izomeri s-au elaborat diferite procedee de convertire a izomerilor inactivi ai HCH în alte produse. Astfel ceilalți izomeri pot fi utilizați pentru fabricarea triclorbenzenului prin dehidroclorurare catalitică după reacția [22].

$$C_6H_6Cl_6 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\ HCl \qquad (8.16)$$

Prin clorurare și oxidare catalitică simultană se obține hexaclorbenzen [23], [24], [25]:

$$C_6H_6Cl_6 + 3\ Cl_2 \rightarrow C_6Cl_6 + 6\ HCl \qquad (8.17)$$

8.2.3. Calculul bilanțului material și termic

Mai jos se arată modul de calcul al bilanțului material și termic la fabricarea HCH după procedeul continuu.

Ipoteze de calcul

a) HCH brut în formă cristalizată conține 3% benzen și 6% apă.

b) Pierderile de HCH în apa de răcire și cristalizare reprezintă 0,1% față de cantitatea produsă.

c) Reacțiile de substituție cu formare de monoclorbenzen reprezintă 0,15% față de clorul reacționat.

d) Conversia clorului este de 97—98%. Efluentul de la reacție conține circa 0,2 g clor/l de masă de reacție.

e) Reacția de clorurare are loc în proporție de 97—98% în fotocloruratorul primar. În fotocloruratorul secundar are loc desăvîrșirea reacției.

f) Se admit pierderi de benzen de maximum 6% cu gazele reziduale și 0,1% cu aerisirile vaselor.

g) Raportul gravimetric clor/benzen în alimentarea fotocloruratorului primar reprezintă 1/10.

h) Cantitatea de azot pentru omogenizarea masei de reacție și antrenarea clorului nereacționat se consideră 0,135 mol/kg benzen.

i) Cantitatea de benzen pentru absorbția clorului în absorberul final de gaze reziduale se admite 55 kg/kg clor absorbit.

l) La neutralizarea HCH din masa de reacție se folosește un exces de NaOH de 10 ori mai mare decît cantitatea necesară stoichiometric. Soluția de NaOH are o concentrație de 10%.

m) Pentru neutralizarea clorului dizolvat în masa de reacție se utilizează o soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație 20%.

n) Soluția de HCH în benzen se concentrează pînă la 30% HCH prin evaporarea benzenului într-un evaporator încălzit cu abur.

Scanned with OKEN Scanner

o) Raportul abur/masă de reacţie în aparatul de distilare-cristalizare se admite 0,5—0,6 kg/kg.

p) La cristalizarea HCH se consideră un raport de recirculare a apei de răcire de 13—14/1.

Procedura de calcul. Calculul bilanţului material se face urmărind schema din figura 8.8.

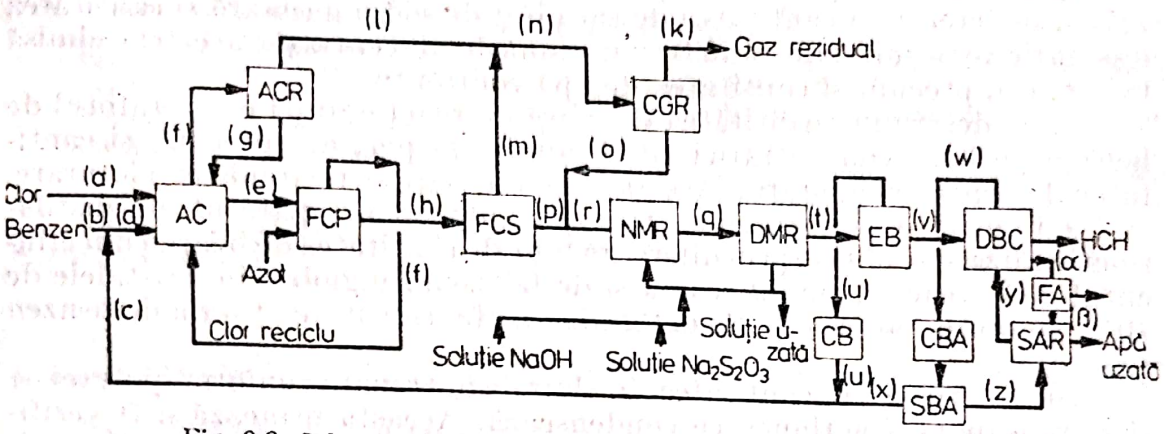


Fig. 8.8. Schema pentru calculul bilanţului material HCH:
AC — absorbţie clor; *FCP* — fotoclorurare primară; *FCS* — fotoclorurare secundară; *ACR* — absorbţie clor rezidual; *NMR* — netralizare masă de reacţie; *CGR* — condensare gaze reziduale; *DMR* — decantare masă de reacţie; *EB* — evaporare benzen; *CB* — condensare benzen; *DBC* — distilare benzen cristalizator; *CBA* — condensare benzen-apă; *SBA* — separare benzen-apă; *FA* — filtrare apă; *SAR* — sistem apă reciclu; *α...β* — fluxuri tehnologice.

1. Ţinînd seama de pierderile de HCH în apa de răcire şi cristalizare conform ipotezei b) se determină cantitatea de HCH ce trebuie produsă.

2. Se calculează stoichiometric cantitatea de clor consumată în reacţiile de clorurare ţinînd seama de ipoteza c) şi pe baza ipotezei d) privind clorul nereacţionat se determină cantitatea de clor necesară. Se determină pe baza ipotezei e) cantitatea de clor ce se absoarbe în absorberul de gaze reziduale.

3. Pentru determinarea cantităţii de benzen proaspăt se calculează stoichiometric benzenul consumat în reacţiile de adiţie şi substituţie, luînd în considerare benzenul rămas în cristalele HCH conform ipotezei a) şi de pierderile de benzen în gazele reziduale ce merg la neutralizare conform ipotezei f) şi cu aerisirile vaselor.

Admiţînd raportul gravimetric clor/benzen de la pct. g) se determină cantitatea de benzen în alimentarea reactorului de fotoclorurare.

4. Se determină cantitatea de benzen antrenat cu gazele din fotoclorurator secundar şi din absorberul final de gaze reziduale, gaze ce conţin clorul nereacţionat şi azotul introdus pentru omogenizarea masei de reacţie conform ipotezei h). Se calculează cantitatea de benzen antrenată cu gazele reziduale la temperatura din condensatorul de gaze, reziduale. Prin diferenţă se obţine cantitatea de benzen recuperată în condensator. Dacă diferenţa faţă de cantitatea admisă la pct. 3 este mare, calculul se reia cu noua valoare privind pierderile de benzen în gaze reziduale.

5. Cantitatea de monoclorbenzen şi acid clorhidric, produse ca urmare a reacţiei de substituţie, se determină stoichiometric pe baza ipotezei c).

6. Pornind de la cantitatea de HCl determinată la pct. 5 se calculează cantitatea de NaOH necesară pentru neutralizare, ţinînd seama de excesul de NaOH conform ipotezei 1). În baza ipotezei admise privind concentraţia soluţiei de NaOH, se determină cantitatea de soluţie şi de apă conţinută, precum şi cantitatea de soluţie uzată.

7. Pe baza conţinutului de clor din masa de reacţie conform ipotezei d), se determină cantitatea de tiosulfat de sodiu necesară şi cantitatea de soluţie de tiosulfat de sodiu ţinînd seama de concentraţia acesteia admisă la pct. m), precum şi cantitatea de apă conţinută.

8. Se determină cantitatea de masă de reacţie după evaporatorul de benzen pe baza concentraţiei HCH admisă la pct. n), precum şi cantitatea de benzen evaporată, care după condensare se recirculă la clorurare.

9. Cantitatea de benzen antrenată cu aburul în aparatul de distilare-cristalizare se obţine prin diferenţă faţă de cantitatea de benzen din efluentul de la reacţie, ţinînd seama şi de benzenul înglobat în cristalele de HCH conform ipotezei a). Se determină astfel cantitatea totală de benzen recirculat.

10. Se calculează cantitatea de abur de antrenare conform ipotezei o) şi se presupune fracţiunea ce condensează. Aceasta urmează a fi verificată prin bilanţ termic al distilatorului. În acest fel se determină cantitatea de vapori de apă ce pleacă cu vaporii de benzen şi care, după condensare şi separare, se recirculă în sistemul de apă de răcire şi cristalizare. Ţinînd seama de apa conţinută în cristalele de HCH conform ipotezei a) se determină cantitatea de apă reziduală ce se evacuează din cristalizator. Pe baza raportului de recirculare a apei admis la pct. p), se calculează cantitatea de apă la intrarea în cristalizator şi cea de ieşire.

11. Admiţînd antrenarea de HCH cu apa de răcire de la pct. b), care se reţine pe filtru, se determină cantitatea de cristale HCH produse.

Exemplu de calcul.

Mai jos se dă un exemplu de calcul al bilanţului material şi termic la fabricarea HCH, luînd drept bază 100 kg produs HCH pur.

Bilanţ material

	kg
Cantitatea de HCH pur	= 100,00
Pierderi de HCH la cristalizare (circa 0,1%)	= 0,10
Cantitatea de HCH necesară	= 100,10

A. FOTOCLORURARE

a) Clor

Cantitatea de clor consumată pentru producerea:

	kg
— hexaclorciclohexanului (3 mol Cl_2 la 1 mol HCH) $3 \cdot 71 \cdot 100,1/291$	= 73,27
— monoclorbenzenului (~ 0,13% faţă de clor total)	= 0,13
Total	= 73,40
La o conversie de 97,7% clor nereacţionat $73,42 \cdot (100 - 97,7)/97,7$	= 1,70
Clor conţinut în efluentul de la reacţie (< 0,2 g/l)	= 0,5
Total clor necesar	= 75,15

Admiţînd că în cloruratorul primar reacţionează 97,6% din clorul consumat, cantitatea de clor rezidual în absorberul de clor final reprezintă:

$$75,15\,(100 - 97,6)/100 = 1,73 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de clor dizolvată în benzenul recuperat în condensatorul de gaze reziduale este de ~ 0,01 kg.

b) Benzen

Cantitatea de benzen consumată pentru producerea :

	kg
— hexaclorciclohexanului (1 nol B la 1 mol HCH) 78 × 100,1/291	= 26,83
— monoclorbenzenului (1 mol B la 1/2 mol Cl_2) 78 × 0,13/35,5	0,28
Total	= 27,11

Cantitatea de benzen conținută în cristalele de HCH (~ 3,3% față de HCH)	100,1 × 0,033 =	3,31
Pierderi de benzen în gazele reziduale de la fotoclorurare (Se admit ~ 5% față de benzen proaspăt se va verifica)	32,06 × 0,05 =	1,61
Pierderi de benzen din aerisirile vaselor (Se admit ~ 0,1% față de benzen proaspăt)	32,06 × 0,001 =	0,03
Total benzen proaspăt necesar	=	32,06

Admițind un raport clor/benzen în alimentarea reactorului de fotoclorurare primar de ~ 1/10, cantitatea de benzen (d) reprezintă :

$$75,15 \cdot 10 = 758,73 \text{ kg}$$

Cantitatea de azot pentru omogenizarea masei de reacție și antrenarea clorului nereacționat se consideră 0,135 mol/kg benzen.

Gaze reziduale : azot : 0,135 × 758,73/1 000 = 0,10
clor neacționat 1,7/71 = 0,02
= 0,12 kmol

Benzen antrenat din fotocloruratoare la temperatura medie de 42°C

$$0,12 \cdot 0,275 \cdot 78/(1 - 0,275) = 3,55 \text{ kg}$$

unde : 0,275 — presiunea de vapori a benzenului la 42 C, ata

Benzen antrenat cu gazele reziduale după condensator la 25 C

$$0,12 \cdot 0,145 \cdot 78/(1 - 0,145) = 1,61 \text{ kg}$$

unde : 0,145— presiunea de vapori a benzenului la 25°C, ata

Se verifică astfel ipoteza făcută. În caz contrar, calculul trebuie reluat cu altă valoare pentru pierderi.

Benzen recuperat în condensatorul de gaze reziduale

$$3,55 - 1,61 = 1,94 \text{ kg}$$

Cantitatea de benzen în efluentul de la fotocloruratorul secundar

$$758,73 - (27,11 + 3,55 + 0,03) = 728,04 \text{ kg}$$

Benzen pentru absorbția clorului în absorberul final de gaze reziduale (se admite 54,8 kg, benzen/kg clor absorbit)

$$1,73 \cdot 54,8 = 94,63 \text{ kg}$$

c) Monoclorbenzen

Cantitatea de MCB produsă : $0,13 \cdot 112/35,5 = 0,40$ kg

d) Acid clorhidric

Cantitatea de HCl produsă : $0,13 \cdot 36,5/35,5 = 0,13$ kg

e) Total

— Fluxul de benzen de la absorberul de gaze reziduale (g)

$$94,63 \text{ (B)} + 1,73 \text{ (Cl_2)} = 96,36 \text{ kg}$$

— Efluentul de la reactorul de fotoclorurare secundar (p)

$$0,105\text{(Cl_2)} + 728,04 \text{ (B)} + 100,10 \text{ (HCH)} + 0,40 \text{ (MCB)} + 0,13 \text{ (HCl)} = 828,72 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

— Clor în efluentul de la reacție admițind densitatea masei de reacție 0,945 g/cm³

$$0{,}05 \cdot 1\,000 \times 0{,}945/828{,}72 = 0{,}05 \text{ g/l} < 0{,}2 \text{ g/l}$$

— Gaze reziduale de la fotoclorurator și absorber clor la condensator (*n*)

$$1{,}70\ (Cl_2) + 3{,}55\ (B) = 5{,}25 \text{ kg}$$

— Condensat din condensatorul de gaze reziduale (*o*)

$$0{,}01\ (Cl_2) + 1{,}94\ (B) = 1{,}95 \text{ kg}$$

— Gaze reziduale la neutralizare (*k*)

$$1{,}70\ (Cl_2) + 1{,}61\ (B) + 2{,}8\ (N_2) = 6{,}11 \text{ kg}$$

B. NEUTRALIZAREA MASEI DE REACȚIE

a) Acid clorhidric

Cantitatea de acid clorhidric în masa de reacție : 0,13 kg

Hidroxid de sodiu necesar pentru neutralizare la un exces de 10 ori mai mare decît cantitatea stoichiometrică :

$$0{,}13 \cdot 10 \cdot 40/36{,}5 = 1{,}40 \text{ kg}$$

Admițind că soluția de NaOH are o concentrație de 10%, cantitatea de soluție proaspătă este de 14,0 kg, iar cantitatea de apă din soluție :

$$14{,}00 - 1{,}40 = 12{,}60 \text{ kg}$$

Soluția uzată conține NaOH : $1{,}40 - 0{,}14 = 1{,}26$ kg

Cantitatea de sare formată : $0{,}13 \cdot 58/36{,}5 = 0{,}20$ kg

b) Clor

Cantitatea de clor în masa de reacție : 0,05 kg

Tiosulfat de sodiu necesar pentru neutralizare :

$$2 \cdot 0{,}05 \cdot 158/71 = 0{,}21 \text{ kg}$$

La o concentrație a soluției de $Na_2S_2O_3$ de 20%, cantitatea de soluție proaspătă $0{,}21/0{,}2 = 1{,}03$ kg, iar cantitatea de apă conținută :

$$1{,}03 - 0{,}21 = 0{,}82 \text{ kg}$$

Cantitatea de săruri formate : $Na_2SO_4 : 0{,}05 \cdot 4 \cdot 104/71 = 0{,}29$ kg

$NaCl\ ;\ 0{,}05 \cdot 2 \cdot 58{,}5/71 = 0{,}08$ kg

c) Benzen

	kg
Cantitatea de benzen de la fotoclorurare	= 728,04
Benzen recuperat din gaze reziduale	= 1,94
	Total 729,98

Cantitatea de masă de reacție neutralizată (*l*)

$$729{,}98\ (B) + 100{,}10\ (HCH) + 0{,}40\ (MCB) = 830{,}48 \text{ kg}$$

Cantitatea de soluție uzată :

$$1{,}26\ (NaOH) + (12{,}60 + 0{,}82)\ (H_2O) + (0{,}20 + 0{,}29 + 0{,}08)\ (\text{Săruri}) = 15{,}25 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

C. CONCENTRARE, CRISTALIZARE

a) Benzen

Concentrația HCH în masa de reacție : $(100,10/830,48) \cdot 100 = 12\,\%$

Admițind că în evaporator soluția de HCH se concentrează pînă la 30 % HCH cantitatea de masă de reacție :

$$100,10/0,2999 = 334,99 \text{ kg}$$

Cantitatea de benzen evaporată (u)

$$830,48 - 334,99 = 495,49 \text{ kg}$$

Această cantitate după condensare se recirculă la fotoclorurare.

Cantitatea de benzen antrenată cu abur în aparatul de distilare-cristalizare :

$$729,98 - 495,9 - 3,31 = 231,18 \text{ kg}$$

Această cantitate după separare de apă prin decantare se recirculă, de asemenea, la fotoclorurare :

Total benzen recirculat (e) : $495,49 + 231,18 = 726,67$ kg

b) Apă

Cantitatea de abur pentru antrenarea benzenului se admite ~ 0,55 kg/kg masă de reacție, respectiv :

$$334,99 \cdot 0,548 = 183,64 \text{ kg}$$

Din această cantitate se presupune că se condensează ~ 17,3 %, respectiv 31,66 kg, valoare ce urmează a se verifica prin bilanț termic al distilatorului.

Apa ce pleacă cu vaporii de benzen din distilator (z).

$$183,64 - 31,66 = 151,98 \text{ kg}$$

Această cantitate de apă, după condensare și separarea benzenului este recirculată în circuitul de apă de răcire al cristalizatorului.

Cantitatea de apă conținută în cristalele de HCH reprezintă :

$$100,10 \times 0,066 = 6,62 \text{ kg}$$

Apă ce se evacuează din distilator :

$$(31,66 - 6,62) + 151,98 = 177,02 \text{ kg}$$

La un raport de recirculare a apei de 13,4/1, cantitatea de apă la intrare în cristalizator (y)

$$177,02 \times 13,4 = 2374,73 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă la ieșirea din cristalizator (ρ)

$$2374,73 + 31,66 - 6,62 = 2399,77 \text{ kg}$$

c) HCH

La o antrenare de HCC în apă de ~ 0,04 g/l de apă, cantitatea de HCH antrenată :

$$0,043 \cdot 2399,77 = 102,90 \text{ g}$$

Această cantitate de HCH se reține pe filtru

d) T o t a l

— Cantitatea de masă de reacție după evaporare (v)

$(729,98 - 495,49)$ (B) + 100,10 (HCH) + 0,40 (MCB) = 334,99 kg

— Cantitatea de HCH produsă : $100,1 - 0,1 = 100$ kg

Scanned with OKEN Scanner

HCH obținut sub formă de cristale umede conține :

	%gr	kg
— benzen	3,0	3,31
— apă	6,0	6,62
— MCB	0,4	0,40
— HCH	90,6	100,00
Total :	100,0	110,33

— Cantitatea de vapori din distilator (w)

$$231,18\ (B) + 151,98\ (H_2O) = 383,16\ kg$$

Bilanț termic

A. REACTOR DE FOTOCLORURARE

Se consideră un reactor quasiizoterm. Căldura de reacție se preia cu solă de —15 C.

Căldură intrată :	kcal
— cu amestecul de benzen-clor absorbit la 10°C. 758,73 + 75,15) 0,4 · 10	= 33 35
unde : 0,4 — căldură specifică a amestecului, kcal/kg, °C	
— căldură de reacție 27,11/78 · 33 000	= 11 470
unde : 33 000 — căldură reacției exoterme, kcal kmol	
Total căldură intrată	= 14 805
Căldura ieșită :	
— cu masa de reacție la 30°C 828,72 : 0,44 · 30	= 10 935
unde : 0,44 — căldură specifică a masei de reacțe, kcal/kg, °C	
— cu gazul rezidual la 30°C 5,25 · 0,2 · 30	= 30
Total căldură ieșită	= 10 965
Căldură ce trebuie preluată 14 805 — 10 963	= 3 840

Considerînd că răcirea se face cu solă, care se încălzește de la — 15°C la — 12,5°C, cantitatea de solă necesară :

$$3\ 840/1^1,2\ (15 - 12,5) = 1\ 280\ kg$$

B. DISTILATOR

	kcal
— Căldura necesară evaporării benzenului 231,18 · 100	= 23 118
— Căldura cedată prin răcirea aburului de 4 ata supraîncălzit la 240°C până la temperatura de saturație de 143°C 183,64 (691,6 — 653,4)	
unde : 183,64 — cantitatea de abur de antrenare, kg	= 7 015
691,6 ; 653,4 — entalpiile aburului de 4 ata, supraîncălzit la 240°C și la saturație, kcal/kg	
Căldura cedată prin condensarea aburului (diferența)	= 16 103
Cantitatea de abur condensată : 16103 /509,8 = 31,6 kg	
Se verifică astfel ipoteza făcută la bilanțul material la pct. C/b	

8.2.4. Caracteristici fizice. Metode de analiză

a) Hexaclorciclohexanul tehnic este o pulbere amorfă alb-brună cu punct de topire de circa 65°C, cu miros caracteristic. Are o volatilitate mai ridicată decît a DDT, ceea ce conduce la o acțiune insecticidă mai

Scanned with OKEN Scanner

rapidă, dar la o acțiune în timp mai slabă. Conținutul de izomeri în HCH tehnic este variabil în următoarele limite: 55—70% α, 6—8% β, 10—18% γ, 3—4% δ. Izomerul ε este în cantități foarte mici. În afară de acestea, HCH conține derivați substituiți (clorbenzen) cărora li se datorește mirosul caracteristic.

Prin tratarea HCH tehnic cu baze tari se obține un amestec conținînd 70—80% *1,2,4*-triclorbenzen și 5—10% *1,2,3*,- și *1,3,5*,-triclorbenzen în proporții aproximativ egale. Se degaje HCl și produsul își pierde activitatea insecticidă. Cu acizi tari nu reacționează. Poate fi recristalizat din acid azotic fierbinte.

b) Izomerii HCH au caracteristicile din tabelul 8.5 [26].

Tabelul 8.5. **Caracteristicile fizice ale izomerilor HCH**

Izomer	Punct de topire [°C]	Moment dipol	Presiune de vapori [mm Hg](la temp. °C)	Forma cristalină]	Indice de refracție la 25°C	Căldura de combustie
α	159,1	2,16 (în benzen)	0,00087 (50)	—	1,630	659,01
		2,34 (în dioxan)	0,0025 (60)			
β	311,7	0	0,000014(50)	cubică	1,633	657,25
γ	112,9	1,04 (în benzen)	0,0008 (50)	plăci		
		3,00 (în dioxan)	0,0028 (60)	tablete	—	662,32
δ	140,8	2,24 (în benzen)	—	—	—	659,24
		2,32 (în dioxan)				
ε	218,2	0	—	monoclinic (din alcool) prismatic (din acetonă)	—	—

Solubilitățile izomerilor HCH în diferiți solvenți sînt date în tabelul 8.6.

Tabelul 8.6. **Solubilitățile izomerilor HCH în diferiți solvenți**

Solvent	Solubilitatea la 20°C în g/100 g solvent a izomerului				
	α	β	γ	δ	ε
Acetonă	14,1	7,9	56,0	85,0	33,2
Benzen	11,3	1,12	33,7	46,2	14,8
Cloroform	4,8	0,17	25,2	14,3	2,0
Alcool etilic	1,8	0,93	6,7	24,2	4,2
Alcool metilic	2,3	1,6	7,4	27,3	2,4

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea relativ ridicată a izomerului γ în diferiți solvenți permite separarea lui din amestecul HCH prin extracție. S-a studia solubilitatea izomerilor HCH într-un număr mare de solvenți [27]. În disulfură de carbon solubilitatea este la 25°C de : 20 gr. izomer γ, 5,9 ; 0,007 ; 9,5 și 1,25 g pentru izomerii α, β, δ și ε. Solubilitatea în apă a izomerilor este foarte scăzută (< 0,02 g/100 ml) [28]. A fost studiată și formarea de amestecuri eutectice între izomeri. Astfel, izomerii α, γ, δ formează un eutectic ternar ce se topește la 80°C.

Izomerii HCH au rezistențe diferite la expunerea în apă de mare. Izomerul γ este foarte rezistent. După o expunere de 12 luni în apa de mare, acest izomer a prezentat aceeași concentrație în soluție de dietilcetonă 29].

Nu există un test chimic pentru determinarea prezenței HCH sau izomerilor individuali. Pentru determinarea izomerului γ din amestec s-a utilizat viteza de dihidroclorurare diferită în alcalii, în comparație cu amestecuri de izomeri de compoziție cunoscută. O metodă colorimetrică pentru determinarea HCH în aer constă în trecerea unei cantități de aer contaminat cu HCH prin acid acetic ; izomerul γ dizolvat este dehidroclorurat și apoi nitrat la dinitrobenzen, care după extracție cu metil etil cetonă este reacționat cu baze tari ; prin măsurarea fotometrică a culorii violet se determină concentrația HCH în aer cu o precizie de circa 2% [30].

Pentru determinarea concentrației HCH în soluție s-a utilizat metoda spectrometrică în infraroșu [31]. Folosind metoda cromatografiei de gaze s-au putut determina izomerii α, β, γ și δ. Conținutul de izomer γ în HCH tehnic s-a putut determina măsurînd scăderea punctului de solidificare produsă prin adăugarea unei cantități măsurate de izomer γ în probă [32]. Izomerul γ poate fi determinat și prin adăugarea unei cantități măsurate de izomer γ cu Cl^{36} radioactiv. Aplicînd principiul diluției izotopilor s-a putut determina concentrația acestui izomer în proba originală. Folosind benzi de absorbție caracteristice pentru fiecare izomer în soluție de acetat de metil s-a putut determina concentrația acestora în amestec [33].

8.2.5. Utilizări. Toxicitate

Se folosește în agricultură sub formă de praf, emulsii sau aerosoli ca insecticid de contact și ingestie pentru o varietate mare de insecte și de larve ca : gîndaci, țînțari, lăcuste, furnici etc. Pentru un mare număr de insecte HCH este de 4—5 ori mai activ decît DDT. Se pot utiliza soluții de 1—2% dintr-un amestec conținînd 10—12% izomer γ în fracțiuni de petrol sau în toluen, xileni, acetonă. Se prepară de asemenea, emulsii în apă din aceste soluții, amestecuri solide cu 95% talc sau aerosoli prin fumizare. În țările industriale HCH a fost înlocuit cu Lindan.

Izomerul α aplicat sub formă de soluție la pomi fructiferi în floare ar conduce la creșterea recoltei de fructe [34].

Studiindu-se efectul HCH asupra mamiferelor s-a constatat că în cazul șobolanilor doza letală LD_{50} este de 190 mg/kg corp în timp de 7 zile. Nu s-au constatat efecte cronice prin introducerea în hrana lor a 10, 20, 30 mg/zi timp de 5 săptămîni. Chiar la doze zilnice de 100 mg/kg corp timp de 2 luni nu se constată efecte cronice. Injecții subcutanate cu izomer γ în doze de 100 mg/kg corp au condus la moartea a 25% din șobolani.

Scanned with OKEN Scanner

1. Hughes, E. D., ș.a. In : Y. Chem. Soc., 75, 1953, p. 3 833
2. Neubauer, J. A., ș.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 765 272 (1956)
3. La Lande, W. A., ș.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 758 077 (1956).
4. Stronghin, G. M. In : Trudi Him. i Him. Tehnolog., 2 (1), 1959.
5. Neubauer, J. A., ș.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 757 195 (1957) Columbia Southern
6. Schwabe, K., Rammelt, P. P. — In : J. Phiz. Chim., 304, 1955.
7. Bissinger, W. E., ș.a. — In : Chem. Eng. News : 36, 1958, p. 58.
8. Krasnousov, L. A. — Brevet U.S.R.S. nr. 142 300 (1961).
9. Nenițescu, C. D. — *"Chimie Organică"*, vol. I Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973, p. 241.
10. Bender, H. — Brevet S.U.A. nr. 2 010 841 (1935), Great Western Electrochem. Co.
11. * * * — Brevet Anglia nr. 781 236 (1957).
12. Stronghin, G. M., Saveiuc, S. N. — Brevet URSS nr. 132 210 (1960).
13. Stronghin, G. M. — Brevet URSS nr. 105 898 (1957).
14. Vîntu, V. — *„Tehnologie Petrochimică"*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1964, p. 317—318.
15. Schlecht, H. — Brevet R.F.G. nr. 1 024 959 (1958), B.A.S.F.
16. Lagenbeck, E. ș.a. — Brevet R.D.C. nr. 17 209 (1959).
17. * * * — In : Chem. Eng., 61, 1954, p. 338.
18. Hay, J. K., Webster, K. C. — Brevet Anglia nr. 586 442 (1944), I.C.I.
19. Ellsworth, A. C., Hirsckorn, F. S. — Brevet S.U.A., nr. 2 7130 76 (1955), Columbia Southern
20. Aepli, O. T. — Brevet SUA nr. 2 904 597 (1959), OPensalt Chem. Corp.
21. Furst, H. Prager, K. — In : Chem. Tehn. 10, 1958, p. 653
22. Kolka, A. J., Olroff, H. D. — Brevet S.U.A. nr. 2 729 683 (1956), Ethil Corp.
23. Guznovskaia, T. D. ș.a. — Brevet U.R.S.S. nr. 1 131 33 (1958).
24. Becke, R. Wurtele, L. — In : Chem. Ber. 91, 1958, p. 1011.
25. Himmen, E — Brevet R.F.G. nr. 871 836 (1953), Bayer
26. Kirk-Otmer — *"Encyclopedia of Chemical Technology"*, vol. 5, John Wiley, 1964, p. 278.
27. Slade, R. — In : Chem. and Ind., 40, 1945, p. 314.
28. Booth, H. S. Everson, H. E. — In : Ind. Eng. Chem., 40, 1948, p. 1491.
29. Werner, A. E. Waldichuk, M. — In : J. Fischeries Res. Board. Can., 18, 1961, p. 287.
30. Hornstein, I., Sullivan, N. N. — In : Anal. Chem., 25, 1953, p. 496
31. Fischer, W., Ebing, W. — In : Zeit. Anal. Chem., 188, 1962, p. 176
32. Bowen, C. V. Pogorelskin, M. A. — In : Anal. Chem. 20, 1948, p. 346.
33. Marrison, L. W. — In : J. Soc. Chem. Ind., 68, 1949, p. 192.
34. Horst, W. P. — Brevet S.U.A. nr. 2 727 824 (1956), Olin Mathirson Chem. Corp.

8.3. ACID BENZENSULFONIC

A fost obținut pentru prima oară de *Mitscherlich* în 1834 prin reacția la cald dintre benzen și acid sulfuric fumans. Mai tîrziu, *Freund* (1861), *Stenhouse* (1863) și *Michael-Adiar* (1877) l-au preparat folosind acid sulfuric concentrat.

Reacția dintre acid benzensulfonic și hidroxizi alcalini, care a stat la baza procedeului de obținere a fenolului prin așa zisa „topire alcalină" a fost cercetată în 1867 de *Wurtz* și *Kekulé*. Pînă în anii 1960, acidul benzensulfonic a fost utilizat în special pentru producerea fenolului. În prezent, fenolul fiind produs pe cale petrochimică pornind de la propilenă și benzen, acidul benzensulfonic este folosit pentru fabricarea a numeroși compuși

Scanned with OKEN Scanner

organici ca : amide, hidrazide, esteri, tiofenoli, etc. Prin înlocuirea grupei SO_3H — cu grupe — OH sau $-NH_2$ se obţin intermediari pentru : agenţi de apretare, decoloranţi optici, coloranţi, răşini, insecticide, schimbătoi de ioni, produse farmaceutice, detergenţi, etc. Se mai utilizează drept catalizatori acizi, agenţi de reglare în industria coloranţilor.

8.3.1. Cinetica de reacţie, termodinamică, mecanism

Reacţia de formare a acidului benzensulfonic este o reacţie tipică de substituţie, care, alături de reacţiile de nitrare şi clorurare, are loc în condiţii relativ blînde, cu randamente mari. Ca mediu de sulfonare poate servi : acid sulfuric concentrat, oleum (acid sulfuric cu conţinut de SO_3), trioxid de sulf şi acid clorosulfonic. Cu acid sulfuric reacţia de echilibru este :

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H + H_2O \qquad (8.18)$$

În reacţii de sulfonare se atinge (din motive atît cinetice cît şi termodinamice) o compoziţie de echilibru conţinînd proporţii apreciabile fie de reactanţi, fie de produse, ceea ce arată caracterul reversibil al reacţiei. Celelalte reacţii de substituţie electrofilă ca halogenare, nitrare au practic un caracter ireversibil.

Apa care se formează în reacţie acţionează ca diluent al acidului sulfuric şi stabileşte condiţia de echilibru. Echilibrul se atinge cînd raportul $H_2SO_4/(H_2SO_4 + H_2O)$ este de 0,78 în condiţii de presiune atmosferică. La creşterea presiunii acest raport poate fi mult micşorat. Concentraţia minimă de acid sulfuric la care reacţia de sulfonare nu mai e practic măsurabilă este unul din criteriile de evaluare a vitezei relative de sulfonare. Această valoare a fost denumită „π *de sulfonare*". Nu se cunosc date sigure asupra variaţiei valorii π cu temperatura la sulfonarea benzenului. Reacţia poate fi deplasată spre dreapta prin „legarea" apei de reacţie sau prin îndepărtarea ei din mediul de reacţie, distilativ, sub forma unui azeotrop, de exemplu cu benzenul. Creşterea temperaturii deplasează, de asemenea, echilibrul către formarea de acid benzensulfonic. Pentru „legarea" apei se poate folosi un exces de SO_3. Şi clorura de tionil poate „lega" apa conform reacţiei :

$$C_6H_6 + H_2SO_4 + SO_2Cl \rightarrow C_6H_5SO_3H + SO_2 + 2\,HCl \qquad (8.19)$$

La sulfonarea benzenului în prezenţă de clorură de tionil se obţine un amestec conţinînd 96,7% acid benzensulfonic, 1,7% acid sulfuric şi 1,6% difenilsulfonă [1].

Viteza reacţiei de sulfonare a benzenului a fost studiată la temperaturi cuprinse între 90°C şi 140°C [2] la presiune atmosferică. La temperaturi moderate, sulfonarea completă a benzenului necesită un timp relativ îndelungat din cauza solubilităţii limitate a benzenului în acid sulfuric şi scăderii vitezei de reacţie datorită diluării acidului. Catalizatori ca sulfaţi de Cu, Hg, K şi Li ca şi acidul cromic ar avea un efect favorabil asupra vitezei de reacţie. Un amestec de sulfat de sodiu şi pentoxid de vanadiu ar conduce la dublarea vitezei de reacţie [3]. Creşterea temperaturii şi presiunii conduce, de asemenea, la creşterea vitezei de sulfonare a benzenului [4, 5].

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia de sulfonare a benzenului cu anhidridă sulfurică decurge după o cinetică de ordinul II faţă de SO_3 şi de ordinul I faţă de compusul aromatic. Faptul că reacţia este de ordinul II faţă de SO_3 a determinat pe unii autori să admită că specia moleculară care participă efectiv la reacţie ar fi dimerul trioxidului de sulf (S_2O_6) [6]. Valorile constantei de viteză a reacţiei de ordinul II scad pe măsura scăderii concentraţiei acidului sulfuric. Faptul se datoreşte schimbării distribuţiei procentuale a diferitelor specii moleculare (SO_3, S_2O_6, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_3SO_4^+$, H_3O^+) în sistem la diverse concentraţii. În cazul folosirii acidului sulfuric monohidrat, constanta de viteza la sulfonarea benzenului ar fi de $15{,}5 \cdot 10^{-6}$ l/mol, s la 40°C [7], iar cu SO_3 de 48,8 l/mol, s [8]. Viteza reacţiei de sulfonare cu H_2SO_4 de concentraţie între 92 şi 99% este invers proporţională cu rădăcina patrată a conţinutului de apă din sistem.

Energia de activare a reacţiei de sulfonare a benzenului cu acid sulfuric monohidrat este de 7,5 kcal/mol [7], iar cea cu SO_3 de 4,8 kcal/mol [8].

Principala reacţie secundară care are loc la sulfonarea benzenului este formarea de difenilsulfonă :

$$2\,C_6H_5 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5 - SO - C_6H_5 + 2\,H_2O \qquad (8.20)$$

În special la folosirea drept agent de sulfonare a SO_3 se formează 30% difenilsulfonă [9]. Dacă se utilizează ca solvent SO_2 lichid se formează numai 1—5% sulfonă. Viteza de formare a sulfonei scade în ordinea : benzen < toluen < *o*-xilen < dodecilbenzen. Anumite substanţe ar avea un efect favorabil privind reducerea cantităţii de difenilsulfonă şi anume : sulfat de sodiu sau benzensulfonat de sodiu, acizi organici, bentonită [10]. De asemenea sulfonarea cu combinaţiile de coordinaţie ale SO_3 cu amine sau eteri ca : piridină ($2\,C_6H_5{-}N \cdot SO_3$), dioxan $\left(O\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ CH_2-CH_2\end{matrix}O \cdot SO_3\right)$, trimetilamină, dimetilformamidă [5] ar avea acelaşi efect. S-a propus şi diluarea SO_3 cu un gaz inert [11] sau diluarea cu un solvent, ca de exemplu SO [12]. Dintre solvenţii organici trebuie evitaţi produşii cloruraţi. Astfel, dicloretanul reacţionează cu SO_3 la 80°C cu dezvoltare mare de căldură şi fomare de fosgen.

Alte reacţii secundare conduc la acizi polisulfonici, produşi de oxidare, de desalchilare, de izomerizare.

În cazul folosirii ca agent de sulfonare de acid clorsulfonic conform reacţiei :

$$C_6H_6 + ClSO_3H \rightarrow C_6H_5SO_3H + HCl \qquad (8.21)$$

agentul de sulfonare poate fi în cantităţi stoichiometrice, nefiind necesară separarea costisitoare dintre acid benzensulfonic şi acid sulfuric în exces.

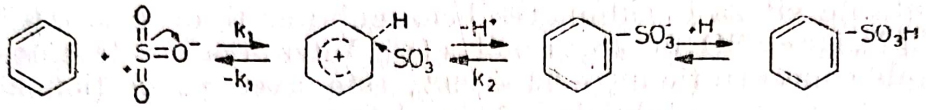
Există părerea unanimă că indiferent de agentul de sulfonare utilizat : acid sulfuric, oleum sau SO_3, acesta din urmă este agentul efectiv de sulfonare [13], [14]. Chiar şi în cazul acidului sulfuric conţinînd apă, specia moleculară care participă la sulfonare este tot trioxidul de sulf după reacţia :

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^- \qquad (8.22)$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulfonarea benzenului este una din reacţiile de substituţie electrofilă cele mai puţin elucidate. Aceasta nu se datoreşte lipsei de date experimentale, ci greutăţii de a raporta datele cinetice de reacţie la unul din agenţii de sulfonare [15].

Mecanismul reacţiei de sulfonare depinde de agentul de sulfonare şi solvent. Astfel, utilizînd acid sulfuric monohidrat sau uşor diluat (95—98%), trioxidul de sulf ca agent electrofil puternic, avînd un deficit de electroni la atomul de sulf, este cel care iniţiază reacţie [13,16,17].



(8.23)

Cinetica reacţiei de sulfonare a benzenului se deosebeşte de cea a altor reacţii de substituţie ca bromurarea şi nitrarea. Deosebirile ies cel mai bine în evidenţă privind problema prin prisma teoriei stării staţionare. În bromurare sau nitrare protonul se elimină cu viteză mare, iar reacţia determinantă de viteză este k_1 ($k_2 \gg k_1$). În sulfonare din contra $k_{-1} \gg k_2$ şi desprinderea atomului de hidrogen din inelul benzenic este etapa determinantă de viteză.

Complexul intermediar al sulfonării elimină cu viteze comparabile SO_3^- sau H^+, deci prima reacţie elementară a procesului este reversibilă. Aceasta se datoreşte structurii de amfion a complexului intermediar al sulfonării, spre deosebire de complecşii intermediari ai reacţiei de bromurare sau nitrare care sînt cationi (adică acizi conjugaţi tari ai hidrocarburilor, avînd tendinţă mare de a elimina un proton).

La sulfonarea cu acid pirosulfuric ($H_2S_2O_7$) sau cu acid clorsulfonic ($ClSO_3H$) agentul de sulfonare este un cation sulfat (SO_3H^+) [18].

$$H_2S_2O_7 + H^+ \xrightarrow{-H_2SO_4} {}^+S(=O)(=O)-OH \qquad \text{sau} \qquad (8.24)$$

$$ClSO_3H \xrightarrow{-Cl^-} {}^+S(=O)(=O)-OH \qquad (8.25)$$

La fel în cazul utilizării SO_3 ca mediu de sulfonare :

$$C_6H_5SO_3H + SO_3 \rightarrow C_6H_5SO_2-O-SO_3H \rightleftarrows C_6H_5SO_2O^- + SO_3H^+ + C_6H_6 \rightarrow 2\,C_6H_5SO_3H \qquad (8.26)$$

La temperatura ordinară acidul sulfuric şi soluţiile de SO_3 în acid sulfuric (oleum) se comportă ca soluţii de diferite concentraţii ale SO_3 în apă. Efectul termic global al reacţiei de sulfonare este dat de suma alge-

brică dintre efectul termic al reacţiei de sulfonare cu SO_3 în stare de vapori (puternic exotermă) şi efectul termic al reacţiei de disociere a agentului de sulfonare cu formare de SO_3 în stare de vapori (reacţie endotermă). Cînd se lucrează cu SO_3 lichid intervine, în locul efectului termic al reacţiei de disociere, căldura de vaporizare a SO_3.

Derivaţii benzenului se sulfonează în poziţia *orto-* şi *para-* cînd nucleul benzenic poartă un substituient de ordinul I şi în poziţia *meta-* la substituienţi de ordinul II. Această regulă generală de substituţie la aromate este valabilă la temperaturi scăzute. La temperaturi ridicate raportul dintre izomeri poate fi modificat. Astfel, la sulfonarea acidului benzensulfonic prin creşterea temperaturii la 250°C se obţine un amestec de izomeri conţinînd 67% *1,3-* şi 33% *1,4*-acid disulfonic. Chiar şi raportul dintre

Tabelul 8.7. **Efectul diferiţilor substituienţi asupra locului sulfonării benzenului, %**

Substituent	Conduce substituţia în poziţia :		
	orto-	*para-*	*meta-*
CHO	—	—	100
NO_2	—	2	98
SO_3H	—	5	95
COOH	—	14	86
CH_3 (alchil)	37	60	3
OH	15	85	—
Br, I, Cl	—	100	—
NH_2	—	100	—

orto- şi *para*-izomeri este funcţia de temperatura de reacţie şi poate fi modificat prin creşterea temperaturii în favoarea izomerului *para-*. În tabelul 8.7 se prezintă efectul substituienţilor asupra locului sulfonării benzenului în %.

8.3.2. Procedee de fabricaţie

Procedeele industriale de fabricare a acidului benzensulfonic utilizează ca agent de sulfonare : acid sulfuric, oleum sau trioxid de sulf. Sulfonarea se poate face continuu sau discontinuu, deşi procedeele continui primează. Reacţia se realizează în fază lichidă în sistem eterogen sau cu unul dintre reactanţi în fază gazoasă, cînd se utilizează ca agent de sulfonare SO_3 sau cînd se lucrează cu vapori de benzen.

a) **Procedeul cu acid sulfuric.** La procedeul clasic de sulfonare cu acid sulfuric monohidrat se utilizează un exces de acid sulfuric de ~100%, astfel încît o parte de acid serveşte ca agent diluant sau solvent şi are drept scop reducerea cantităţii de produse secundare, în special difenilsulfonă [19]. În primele instalaţii excesul de acid sulfuric era neutralizat prin tratare cu o suspensie apoasă de carbonat de calciu sau cu lapte de var for-

Scanned with OKEN Scanner

mîndu-se sulfat de calciu insolubil în apă.Sărurile de calciu ale acidului benzensulfonic se formează conform reacţiei :

$$2\,C_6H_5 - SO_3H + CaCO_3 \rightarrow (C_6H_5 - SO_3)_2Ca + H_2O + CO_2 \quad (8.27)$$

Din soluţii apoase de benzensulfonat de calciu se obţin, prin tratare cu carbonat de sodiu, sulfonaţii de sodiu liberi de alte săruri de sodiu :

$$(C_6H_5 - SO_3)_2Ca + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,C_6H_5 - SO_3Na + CaCO_3 \quad (8.28)$$

Carbonatul de calciu, insolubil, se separă, ca şi sulfatul de calciu, prin fierbere. Acest procedeu este interesant doar atunci cînd cantităţile mari de gips ($CaSO_4$) pot fi utilizate în industria de construcţii sau pot fi depozitate uşor. În caz contrar, producerea lui ridică probleme deosebit de mari.

Alte alternative ale procedeului au avut drept scop reducerea excesului de acid sulfuric. Cantitatea de produse secundare a crescut în schimb. Cînd se lucrează cu exces mic de acid sulfuric, separarea acizilor sulfonici din amestecul de reacţie se face prin tratare cu clorură de sodiu sau sulfit de sodiu — produs secundar la fabricarea fenolului sau naftolului prin procedeul „topirii alcaline" a sărurilor de sodiu a acizilor sulfonici respectivi.

$$2\,C_6H_5 - SO_3H + Na_2SO_3 \rightarrow 2\,C_6H_5 - SO_3Na + H_2O + SO_2 \quad (8.29)$$

Acidul sulfuric rămas în amestec dă la tratare cu clorură de sodiu-sulfat acid de sodiu ($NaHSO_4$), iar la tratare cu sulfit de sodiu — sulfat neutru de sodiu şi bioxid de sulf :

$$H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 \quad (8.30)$$

Benzensulfonatul de sodiu precipitat, conţinînd 3—5% sulfat de sodiu, poate fi utilizat direct la fabricarea fenolului prin procedeul „topirii alcaline". În cazul în care cantitatea de sulfat de sodiu este mai mare, amestecul se concentrează în acid benzensulfonic într-o instalaţie de evaporare şi după o nouă centrifugare poate fi utilizat la fenol în stare uscată sau topită.

Acest procedeu de fabricare a acidului benzensulfonic era cuplat, aşa cum s-a arătat mai sus, cu o instalaţie de sinteză a fenolului. În prezent fenolul fabricîndu-se pe cale petrochimică *via* cumen — acest procedeu are doar o importanţă istorică.

Un procedeu care utilizează benzen în fază gazoasă şi în care apa de reacţie este îndepărtată ca azeotrop a fost elaborat de *A. Guyot* [20] şi modificat de *Bakelite Comp.* (S.U.A.) [21]. Procedeul poate fi condus continuu sau discontinuu. Acidul sulfuric de concentraţie 80% este alimentat în partea superioară a sulfonatorului. În partea inferioară printr-un distribuitor tip placă găurită se injectează vapori de benzen produşi într-un evaporator separat. Acidul sulfuric preîncălzit la 170°C curge spre partea inferioară a reactorului şi reacţionează cu vaporii de benzen ascendenţi. Se utilizează un raport molar benzen/acid sulfuric de 10/1 şi un timp de

Scanned with OKEN Scanner

şedere de 1,5 h. Excesul de benzen nereacţionat formează cu apa de reacţie azeotrop, care distilă pe vîrful coloanei, astfel încît concentraţia acidului se menţine ridicată pînă la o concentraţie apreciabilă în acid benzensulfonic. După condensare şi separare de apă, benzenul este recirculat la evaporator. Acidul benzensulfonic este scos la baza coloanei. El conţine circa 14% acid sulfuric nereacţionat în sistemul continuu şi 4,8% în procedeul discontinuu. Conţinutul de difenilsulfonă este de 2,5—3,5%, mai scăzut în procedeul discontinuu [22]. Reactorul este din fontă cenuşie sau emailat. Într-o altă variantă se lucrează cu 3 reactoare în cascadă [23].

Într-un procedeu elaborat de *L. M. Dennis* şi *H. Bull* [24], benzenul este sulfonat cu acid sulfuric concentrat într-o cascadă de reactoare. Acidul benzensulfonic rezultat se extrage cu excesul de benzen (solubilitatea acestuia în benzen este de 2—3% volume). Formarea de sulfonă în acest proces este minimă, dar consumul de energie este foarte mare din cauza manipulării unor cantităţi mari de benzen.

b) **Procedeul cu oleum.** Un procedeu discontinuu foloseşte benzen în fază lichidă şi gazoasă. Benzenul este presulfonat mai întîi în fază lichidă cu oleum de 9,5% SO_3 (restul de 90,5% H_2SO_4). Se introduce întîi benzen şi apoi treptat oleum. După terminarea presulfonării, masa de reacţie este trimisă în sulfonator unde se introduce benzen sub formă de vapori, iar temperatura este mai ridicată. Sulfonarea continuă pînă se atinge un nivel de acid sulfonic rezidual dorit. Masa de reacţie se scoate din partea inferioară a sulfonatorului. Excesul de benzen şi apa de reacţie se spală cu hidroxid de sodiu pentru a îndepărta acidul şi apoi se condensează şi se separă. Benzenul este uscat şi recirculat.

În procedeul *Monsanto* [25] sulfonarea se face cu oleum într-o serie de reactoare în cascadă, benzenul şi oleum fiind dozate în primul din reactoare. Reactoarele sînt prevăzute cu agitare şi manta de răcire-încălzire. Trecerea masei de reacţie dintr-un reactor în altul se face prin cădere liberă. Primele reactoare sînt răcite, iar următoarele sînt încălzite pentru a asigura temperatura necesară perfectării reacţiei. Pentru neutralizarea acidului sulfuric în exces se utilizează sulfit de sodiu sau hidroxid de sodiu şi se separă sulfatul de sodiu într-o serie de centrifuge. Se utilizează oleum cu 35,6% SO_3. Temperatura în primul reactor este de 70—80°C, iar în ultimul 110°C. Formarea de difenilsulfonă reprezintă circa 1% faţă de benzen.

Un alt procedeu [26] utilizează oleum cu 25% SO_3. Se lucrează cu exces de benzen, în fază lichidă la 190—225°C şi presiune de 10—30 at cu un timp de staţionare de circa 0,5 h. Se obţine un randament în acid benzensulfonic de 80—95%. O variantă a acestui procedeu [27] foloseşte oleum cu 22,6% SO_3 într-un raport molar benzen/oleum de 1,18/1. Reacţia are loc la circa 160°C şi presiune corespunzătoare acestei temperaturi. Se obţine acid benzensulfonic cu 38% acid sulfuric rezidual.

c) **Procedeul cu trioxid de sulf.** Un procedeu continuu de sulfonare cu SO_3, care utilizează principiul extracţiei pentru separarea acidului benzensulfonic din masa de reacţie, a fost elaborat de *A. M. Planovski* şi *S. Z. Kagan* [28]. Reacţia are loc într-un singur reactor cu agitare în care se alimentează benzen şi SO_3. În partea superioară a reactorului se formează un strat de benzen saturat cu acid benzensulfonic, care se scurge într-un alt vas cu agitare unde are loc extracţia acidului benzensulfonic prin spălare cu apă sau NaOH. Benzenul se separă de soluţia apoasă de

Scanned with OKEN Scanner

acid benzensulfonic ca strat superior și după uscare se recirculă. Consumul considerat ca acid sulfuric monohidrat reprezintă 1260 kg/1 t. benzen convertit. Cantitatea de difenilsulfonă este sub 2% [29].

Într-un alt procedeu [30] sulfonarea cu SO_3 se face în 2 etape. În prima etapă se utilizează un raport molar benzen/SO_3 de 0,5/1—0,8/1 în soluție de SO_2 lichidă la —9°C. Apoi SO_2 este evaporat pînă la atingerea temperaturii de 10—20°C. Se adaugă 0,2—0,5 mol benzen, iar temperatura se lasă să crească pînă la 56—60°C. Restul de SO_2 se îndepărtează prin suflare cu aer. Se obțin randamente în acid benzensulfonic de 95%.

8.3.3. Purificarea acidului benzensulfonic. Specificație. Analize

Acidul benzensulfonic fiind higroscopic este utilizat cel mai adesea sub forma de sare de sodiu, care conține doar cîteva procente de sulfat de sodiu. În stare pură, acidul benzensulfonic poate fi obținut prin cristalizare din masa de sulfonare prin răcire la —10°C, dar gradul de recuperare este scăzut [31]. Acid benzensulfonic relativ pur se obține în procedeul *Dennis* și *Bull*, în care extracția se face cu benzen, dar se recirculă cantități mari de benzen deoarece extractul conține doar 2—3% acid benzensulfonic. S-a propus pentru extracția acidului benzensulfonic din masa de reacție clorură de etil. Din soluție apoasă acidul benzensulfonic poate fi extras cu piridină sau anilină [32].

În procedeul clasic de neutralizare a masei de reacție cu lapte de var se obține benzensulfonat de Ca și sulfat de Ca, primul fiind solubil, separîndu-se prin filtrare. Din sarea de Ca se obține sarea de Na.

Acidul benzensulfonic tehnic este un lichid vîscos negru verzui sau o masă cristalină conținînd 70—75% acid benzensulfonic, 20—25% acid sulfuric și 1% difenilsulfonă. Produsul cristalizează la circa 28°C și are densitatea de aproximativ 1,45 g/cm³.

Întrucît acidul benzensulfonic conține acid sulfuric, pentru determinarea conținutului de acid benzensulfonic se procedează astfel. Se împarte proba în două porțiuni, determinîndu-se în prima porțiune aciditatea totală exprimată ca acid sulfuric (A), iar în cealaltă porțiune conținutul de acid sulfuric (B). Aciditatea totală se determină prin titrare cu NaOH utilizînd bromfenol ca indicator, iar conținutul de acid sulfuric prin încălzirea probei în soluție apoasă cu acid clorhidric, adăugare de clorură de bariu și cîntărirea sulfatului de bariu format. Cantitatea de acid benzensulfonic se calculează cu formula [33]:

$$\% C_6H_5SO_3H = 3{,}2254\ (A - B).$$

Conținutul benzen neconvertit se determină prin antrenarea probei în soluție apoasă cu abur. Conținutul în difenilsulfonă se determină prin extracție cu eter a probei în soluție neutrală și cîntărirea rezidului de evaporare a extractului uscat.

Conținutul de acid sulfuric se poate determina și pe altă cale. Porțiunea a 2-a din probă se amestecă cu apă sau soluție de alcool etilic și se precipită sulfatul cu diclorură de benzidină. Sulfatul de benzidină format se separă, se dizolvă într-o soluție de acid clorhidric și se titrează potențiometric cu soluție de azotat de K sau Na.

Scanned with OKEN Scanner

8.3.4. Caracteristici fizice. Utilizări

Acidul benzensulfonic cristalizează din soluții apoase sub formă aciculară ca hidrat cu 1,5 mol H_2O. Temperatura de topire este de 43—44°C. Acidul anhidru, care se obține prin distilare în vid de 0,13 mbar la 171—172°C are punctul de topire 65—66°C. Este foarte solubil în apă și alcool, greu solubil în benzen și insolubil în sulfură de carbon.

Alte caracteristici sînt date mai jos :

	Acid benzensulfonic anhidru	*Sesquihidrat*
Densitate la 80°C [g/cm³]	1,30	1,28
Viscozitate la 80°C [c St]	5,80	9,29

Constanta dielectrică în soluție apoasă (de ionizare) : $2 \cdot 10^{-1}$ la 25°C.

Sarea de Na se descompune la circa 450°C. Ea este solubilă în 1,75 părți apă la 30°C, în 0,8 părți apă la fierbere și cristalizează din soluție apoasă cu 1 mol. apă de cristalizare. Și sărurile de Ca și Ba sînt solubile în apă.

Acidul benzensulfonic s-a utilizat multă vreme în sinteza fenolului. În prezent, fenolul obținîndu-se pe cale petrochimică din cumen, această utilizare are doar o importanță istorică. Se mai folosește pentru fabricarea resorcinei (*m*-dihidroxibenzen).

În general derivații săi au o importanță mai mare decît acidul însuși. Acidul se utilizează ca intermediar în coloranți, la fabricarea rășinilor alchidice și formaldehidice și polimerizarea diolefinelor ca accelerator de reacție. Se mai folosește în diferite reacții de condensare a fenolului cu terpene și cu amine aromatice primare. Drept catalizator este utilizat la deshidratarea alcoolilor și la esterificarea acizilor grași cu alcooli.

8.3.5. Derivați ai acidului benzensulfonic

Derivații acidului benzensulfonic au o importanță mai mare decît însuși acidul, servind ca materii prime pentru diverse sinteze conform figurii 8.9.

Clorura de benzensulfonil, $C_6H_5SO_2Cl$, se obține prin reacția dintre benzensulfonat de sodiu cu pentaclorură de fosfor sau prin tratarea benzenului cu acid clorsulfonic. Această din urmă reacție este mai frecvent folosită și are loc la 30—35°C [34].

$$C_6H_6 + 2\ ClSO_3H \rightarrow C_6H_5 - SO_2Cl + HCl + H_2SO_4$$

Acidul sulfuric rezultat încetinește reacția, astfel încît randamentul în clorură de benzensulfonil este de aproximativ 75%, raportată la benzen, Acidul clorhidric rezultat se recuperează ca soluție apoasă, prin absorbțiel dar trebuie purificat de benzenul neconvertit.Clorura de benzensulfoni. se separă ca fază organică, se spală cu apă și se purifică prin distilare.

Se utilizează ca intermediar pentru producerea hidrazidelor acidului benzensulfonic folosite ca agent de antrenare la fabricarea spumelor. Reacționează cu fenoli și alcooli pentru a da esteri sulfonici. Aceștia se

Scanned with OKEN Scanner

folosesc ca agenţi de alchilare şi ca agenţi de înmuiere [35]. Cu amoniacul dă benzensulfonamidă ($C_6H_5-SO_2NH_2$), care serveşte pentru obţinerea polisulfonamidelor utilizate în tăbăcărie [36]. *4*-Clorfenil şi *2,4*-diclorfenil esteri se folosesc ca insecticide.

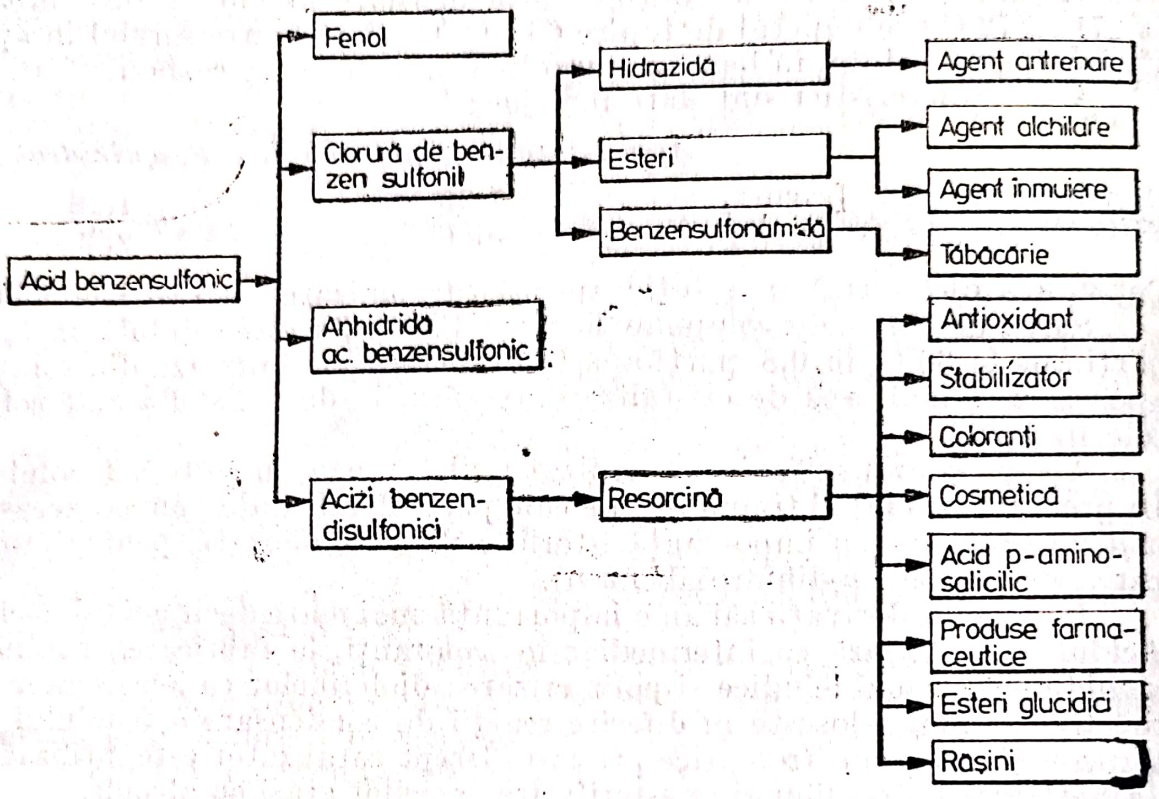


Fig. 8.9. Schema de valorificare a acidului benzensulfonic.

Acizi benzendisulfonici, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Izomerul *meta-* se obţine în 2 trepte. În prima treaptă, prin reacţia benzenului cu acid sulfuric 100% la 50—100°C se obţine acid benzensulfonic, care reacţionează apoi cu 65% oleum la 30—85°C pentru a da acid disulfonic. Se utilizează ca intermediar în sinteza resorcinei.

Acidul *p*-benzendisulfonic nu se poate obţine prin sulfonare directă. El se produce prin încălzirea acidului *m*-disulfonic sau prin disproporţionarea monosulfonatului de sodiu la 300°C, sub presiune, cu un catalizator metalic.

După procedeul *Hoechst* se obţine într-o singură treaptă acid benzendisulfonic din benzen şi SO_3 la temperatura de 120—140°C. Produsul final, după neutralizare, poate fi transformat în resorcină [37]. Acid benzendisulfonic se obţine după un procedeu *Hooker Chem. Co.* din benzen şi acid sulfuric 96%, în raport molar 1/3, 4 la 65—80°C. Apa de reacţie se îndepărtează prin încălzire la 200°C şi 33 mbar şi în final se distilă restul de apă şi acid sulfuric la 210—235°C şi 1,3 mbar [38]. Într-un brevet *Koppers* disulfonarea şi concomitent îndepărtarea apei şi a acidului sulfuric excedentar se face într-un evaporator în film, sub vacuum la 13 mbar [39].

Anhidrida acidului benzensulfonic, $(C_6H_5-SO_3)_2O$, se poate obţine prin încălzirea acidului benzensulfonic cu clorură de tionil sau prin tratarea acidului benzensulfonic cu P_2O_5 [40].

Fenol. Obținerea din acid benzensulfonic a fost primul procedeu de sinteză a fenolului. Procesul are loc conform următoarelor reacții succesive :

$$C_6H_5 - SO_3H + 1/2\ Na_2SO_3 \rightarrow C_6H_5 - SO_3Na + 1/2\ SO_3 + 1/2\ H_2O$$

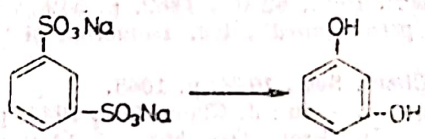
$$C_6H_5 - SO_3Na + 2\ NaOH \rightarrow C_6H_5 - ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$C_6H_5 - ONa + 1/2\ SO_2 + 1/2\ H_2O \rightarrow C_6H_5 - OH + 1/2\ Na_2SO_3$$

SO_2 produs prin transformarea acidului benzensulfonic în sarea de sodiu în prima treaptă de reacție este utilizat în treapta a 3-a pentru scoaterea fenolului din sarea sa de sodiu. Treapta a 2-a are loc la temperaturi ridicate și utilizează NaOH în stare topită. De aci și denumirea procedeului de „topire alcalină". În faza finală se obține o soluție apoasă de fenol din care sulfatul de sodiu — produs secundar — se îndepărtează prin centrifugare.

Acest procedeu a fost înlocuit cu alte procedee cum ar fi oxidarea ciclohexanului [41], [42] sau oxidarea cumenului. În 1961 *Dow Chemical* a propus un procedeu de oxidare a toluenului pentru obținerea fenolului [43].

Resorcină (*1*,3-dihidroxibenzen) se produce industrial din sarea de sodiu a acidului *m*-benzendisulfonic brut prin încălzirea cu hidroxid de sodiu. Topitura este dizolvată în apă, ușor acidifiată cu HCl și apoi filtrată. Resorcina se extrage cu alcool amilic sau eter.



Se purifică prin distilare în vid, sublimare sau cristalizare din benzen. Alte metode, neaplicate industrial, pornesc de la *o*- și *p*-clorfenoli, acizi clorbenzensulfonici sau fenolsulfonici.

Un nou procedeu de obținere a resorcinei pornește de la *m*-diizopropilbenzen care este oxidat cu aer la dihidroperoxidul său, iar acesta prin scindare dă resorcină și acetonă.

Se utilizează ca antioxidant și ca stabilizator pentru compuși-halogenați. Sarea de Pb a *2,4,6*-trinitroresorcinei (acid stifnic) este folosită drept component pentru detonarea exploziilor. Din resorcină se produce un număr mare de substanțe colorante. Resorcina și unii derivați ai acesteia își găsesc aplicarea ca developanți în procese de tipărire de tip diazo și în fotografia color. Este un intermediar pentru fabricarea acidului *p*-aminosalicilic.

Fiind un agent antiseptic, resorcina se folosește în cosmetică sub formă de creme pentru tratamentul pielii, împotriva acneei sau dermatitelor seboreice. Derivați ai resorcinei, ca de exemplu monoacetat de resorcină sau hexilresorcină se utilizează în preparate farmaceutice. În trecut era folosită intern ca antipiretic și antiseptic intestinal, iar extern ca antiseptic al mucoaselor. Sub formă de soluție 1—5% se utilizează în medicina veterinară ca antiseptic, contra exemelor cronice și pruritului.

Scanned with OKEN Scanner

Reacția dintre resorcină și epiclorhidrină conduce la compuși de tip eteri glucidici, ce sînt utilizați pentru acoperiri speciale [44]. Întrucît produce umflarea fibrelor de bumbac în alcalii, s-a sugerat folosirea resorcinei ca adjuvant în procesul de mercerizare a bumbacului. Rășinile de resorcină și formaldehidă se folosesc ca adezivi pentru acoperișuri, ambarcațiuni și la țesături, lemn, metale ușoare, materiale ceramice și elastomeri [45]. Avînd în vedere viteza de condensare cu formaldehidă, resorcina se utilizează ca modificator al rășinilor fenolice sau ureice. Rășinile resorcin-furfurilice amestecate cu cauciuc nitrilic plastifiat dau un material care poate fi utilizat pentru lipirea cauciucului brut sau vulcanizat pe obiecte metalice. Mono- și dibenzoatul de resorcină se utilizează ca stabilizatori pentru materiale plastice din celuloză și inhibitori contra decolorării rășinilor vinilice.

BIBLIOGRAFIE

1. Pradley, J. A., Harkins, H. H. — 127 th Meeting Amer. Chem. Soc., 1955.
2. Crooks, R. C., White, R. R. — In : Chem. Eng. Progr., 1950, p. 249—257.
3. Ambler, J. A., Cotton, W. J. — In : Ind. Eng. Chem., 12, 1920, p. 968—969.
4. Spriscov, A. A. — In : Jurn. Gen. Himii (U.R.S.S.), 17, 1947, p. 1570—75.
5. Gilbert, E. E. — În: Chem. Rev., 62 (6), 1962, p. 549
6. Vîntu, V. — „*Tehnologie petrochimică*", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1964, p. 350—57.
7. Stubbs, S. ș.a. — In : J. Chem. Soc., 1948, p. 1065.
8. Dressel, O., Hinschelwood, J. — In : J. Chem. Soc. 1944, p. 649.
9. Planovski, N., Gogan, Z. — In : Prom. Org. Him., 7, 1950, p. 296 .
10. Brooks, R. — Brevet S.U.A. nr. 2 889 361 (1959), Monsanto.
11. Leiserson, L., ș.a. — In : Ind. Ing. Chem., 40, 1948, p. 508.
12. Grob, A. R., Adams, C.C. — Brevet SUA nr. 1 422 564 (1920), Du Pont .
13. Nenițescu, C. D. — „*Chimie organică*", vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980, p.530.
14. Kirk-Othmer — "*Encyclopedia of Chemical Technology*", John Willey and Sons Inc., vol. 3, p. 402.
15. Kaandorp, A. W., ș.a. — In : Rec. Trav. Chim. (Olanda), 81, 1962 .
16. Gold, V., Satchell D. P. N. — In : J. Chem. Soc. (Londra), 1956, p. 1635.
17. Kilpatrick, M., ș.a. — In : J. Phys. Chem., 64, 1960, p. 1433.
18. Braml, J. C. D. — In : J. Chem. Soc. (Londra), 1950, p. 3922—27.
19. * * * — BIOS Final Report no. 664, 8, nr. 1149, 128.
20. Guyot, A. — In : Chim. Ind. (Paris), 2, 1919, p. 579—891, 1167.
21. Killefer, D. H. — In : Ind. Eng. Chem., 16, 1924, p. 1066.
22. Maguire, J. B. Gould, D. F. — Brevet S.U.A. nr. 2 379 585 (1943).
23. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 578 823 (1945), Union Carbide.
24. Peterkin, A. G. — In : Ind. Eng. Chem. 10, 1918, p. 739.
25. Kenyon, R. L., Boehmer, N. — In : Ind. Eng. Chem., 42, 1950, p. 1446.
26. Joseph, R. T., Cole, P. J — Brevet S.U.A. nr. 2 697 117 (1954), Allied Chemical.
27. Spriscov, A. A. — In : J. Obscei Himii, 18, 1948, p. 1730—35.
28. Planovski, A. N. Kogan, S. Z. — In : Him. Prom. 9, 1944, p. 5—10.
29. Lisk, G. F. — In : Ind. Eng. Chem., 40, 1948, p. 1678.
30. Norwood, S. L., ș.a. — Brevet S.U.A., nr. 2 798 089 (1957), Tennesee Corp.
31. Loftov, V. M., ș.a. — Brevet S.U.A., nr. 2 125 189 (1938).
32. Kulicov, A. I. — Brevet U.R.S.S., nr. 44 550 (1935).
33. Keller, R. E., Munch, H. H. — In : Anal. Chem., 26, 1954, p. 1518.

Scanned with OKEN Scanner

34. * * * — Blos, 986, I, 56.
35. Slagh, H. R. Britton, E. C. — In : J. Amer. Chem. Soc. 72, 1950, p. 2808.
36. Gambill, C. R., ş.a. — In : Chem. Educ., 49 (4), 1972, p. 287.
37. * * * — DT nr. 1 063150 (1957), Hoechst.
38. * * * — DT nr. 1 468 040 (1964), Hooker Chem. Co.
39. * * * — BE nr. 698 821 (1967), Koppers.
40. Field, L. — J. Amer. Chem. Soc., 74, 1950, p. 394.
41,. * * * — In : Him. Prom. Za Rubejom,. 5, 1977, p. 34—36.
42. * * * — In : Hydr. Proc., 3, 1976, p. 91—96.
43. Richmann, H. B. — In : Chem. Eng. 71, 1964, p. 106.
44. Clair, W. E., Waldrom, M. J. — Brevet S.U.A. nr. 3 133 033 (1964), Koppers.
45. * * * — In : Chem. Eng. News. 29, 1951, p. 2115.

8.4. NITROBENZEN

Nitrobenzenul este unul dintre cele mai importante materii prime pentru industria coloranților. El a fost fabricat pe scară industrială încă din 1856 în Anglia prin nitrarea benzenului. Peste 80% din producția de nitrobenzen se utilizează la fabricarea anilinei. Alte utilizări ale nitrobenzenului se referă la producerea *m*-clornitrobenzenului, *m*-dinitrobenzenului, acidului *m*-nitrobenzensulfonic. Se mai folosește ca solvent în reacții *Friedel-Crafts*, la rafinarea unor uleiuri lubrifiante, ca inhibitor de coroziune pentru titan, inhibitor de polimerizare, în tehnica fotografică și în industria farmaceutică.

8.4.1. Agenți de nitrare

Cel mai întrebuințat agent de nitrare este acidul azotic singur sau în amestec cu acid sulfuric — așa numitul amestec nitrant. Acidul azotic singur este un agent de nitrare slab, întrucît pe măsură ce are loc reacția, acidul se diluează cu apa rezultată din proces. Pentru desăvîrșirea reacției iar fi necesare excese foarte mari de acid azotic, ceea ce ar avea ca urmare formarea de polinitroderivați. Pentru a menține concentrația acidului azotic se introduce un agent de deshidratare cum este acidul sulfuric sau se elimină apa formată în reacție prin distilare azeotropă.

Folosirea acidului sulfuric ca agent de deshidratare are avantajul că acesta este ieftin și la concentrația utilizată în amestecul nitrant nu este coroziv, ceea ce permite folosirea aparaturii din oțel. În prezența lui reacția de nitrare poate fi mai ușor controlată, evitîndu-se reacțiile secundare de oxidare. Desavantajul constă în faptul că apa care se formează în timpul reacției îl diluează, iar concentrarea lui nu este o operație simplă. Înainte de concentrare, acidul sulfuric rezidual se stripează mai întîi cu abur pentru a îndepărta acidul azotic nereacționat. Concentrarea pînă la 93% se realizează prin evaporarea apei cu ajutorul gazelor combustibile [1], iar ridicarea concentrației pînă la 98% se obține prin adăugarea de SO_3. Acidul sulfuric concentrat se recirculă la reacție, iar o cantitate de acid — echivalentă cu cantitatea de SO_3 adăugată — se extrage din sistem.

Alţi agenţi de deshidratare care pot fi utilizaţi sînt : acid fosforic, fluorură de bor, acid percloric, acid selenic [2], [3], şi diferiţi acizi sulfonici, cum sînt cei utilizaţi în răşini schimbătoare de ioni [4], [5]. Utilizarea lor industrială nu este cunoscută pînă în prezent. Pe lîngă rolul de agent de deshidratare, acizii tari, respectiv acidul sulfuric, acţionează drept catalizatori favorizînd formarea ionilor nitroniu conform reacţiei (8.34).

În locul acidului sulfuric se pot utiliza solvenţi stabili faţă de acidul azotic cum sînt hidrocarburi clorurate [6], sulfolan [7] sau chiar izododecan. În acest caz reacţia de nitrare are loc în fază omogenă [8].

Nitrarea numai cu acid azotic, în fază lichidă, nu se aplică industrial din motive de securitate, deşi acidul azotic prezintă avantajul că poate fi regenerat mai uşor [9], [10], [11]. În schimb se utilizează nitrarea cu acid azotic în fază vapori.

Amestecuri nitrante care conţin acid azotic anhidru se obţin şi prin tratarea azotaţilor de Na şi K cu exces de acid sulfuric. Şi în acest caz se produce ionizarea, astfel încît în aceste amestecuri sînt prezenţi ioni NO_2^+ şi NO^+. Cîteodată se utilizează amestecuri de acid acetic sau anhidridă acetică cu acid azotic. În acest caz se formează azotat de acetil, care este de asemenea un agent de nitrare.

$$(CH_3CO)_2O + HNO_3 \rightarrow CH_3COOH + CH_3COONO_2 \qquad (8.31)$$

Avînd în vedere că acidul acetic este un acid relativ slab, s-a pus întrebarea dacă ionul NO_2^+ se formează în acelaşi mod ca şi în cazul acidului sulfuric. Cantităţi mici de ioni NO_2^+ au fost detectate în asemenea amestecuri. Acidul acetic sau anhidrida acetică ar avea un rol suplimentar, acela de a creşte solubilitatea celor 2 faze lichide — faza organică şi faza acidă [3]. Cu asemenea amestecuri nitrante puternice se poate lucra la temperaturi relativ scăzute (0—15°C). Aceste amestecuri prezintă însă pericol şi sînt evitate în practica industrială.

Oxizii de azot NO_2 (hipoazotita) şi N_2O_4 (tetraoxid de azot) pot da reacţii de nitrare în prezenţa acidului sulfuric sau a unor catalizatori [12]. Nitrarea benzenului cu tetraoxid de azot în prezenţa acidului sulfuric se formulează astfel [13] :

$$C_6H_6 + N_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow C\,H_5NO_2 + HOSO_2NO_2 + H_2O \qquad (8.32)$$

Pentru nitrarea în condiţii blînde, cum sînt cele utilizate la nitrarea fenolilor se foloseşte un amestec de acid azotic şi azotos. În acest caz ionul NO^+ ar fi cel care atacă iniţial inelul benzenic.

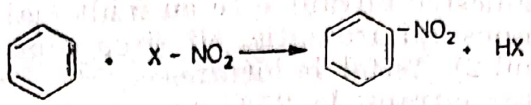
Alte sisteme de nitrare sînt utilizate doar în fază de laborator. Este vorba de tetrafluorborat de nitroniu sau sisteme *Friedel-Crafts* formate din nitrilhalogenuri şi acizi *Lewis* [14].

În general schimbarea naturii agentului de nitrare nu modifică practic distribuţia izomerilor obţinuţi în reacţia de substituţie.

Scanned with OKEN Scanner

8.4.2. Termodinamică, cinetică și mecanism de reacție

La nitrarea aromatelor un atom de hidrogen din nucleu este înlocuit cu o grupă nitro :



(8.32)

Tăria agentului de nitrare scade cu scăderea electroafinității lui X în ordinea următoare :

$$NO_2^+BF_4^- > NO_2-OH_2^+ > NO_2-Cl > NO_2-OAc > NO_2-$$

$$-OH > NO_2-OC_2H_5$$

Nitrarea aromatelor este o reacție de substituție ireversibilă, variația energiei libere avînd valori mari și negative. Se cunosc puține date privind variația energiei libere în reacțiile de nitrare și mai ales relații privind variația acesteia cu temperatura.

Toate reacțiile de nitrare a aromatelor sînt puternic exoterme. Astfel, la nitrarea benzenului în nitrobenzen căldura de reacție este $\Delta H = -117$ kJ/mol, iar a nitrobenzenului la *o*-dinitrobenzen $\Delta H = -88$ kJ/mol. La evaluarea efectului termic al nitrării trebuie să se țină seama nu numai de căldura degajată de reacția exotermă, ci și de efectele termice care însoțesc schimbarea de stare în sistemul de faze (căldura de dizolvare și de diluție). Astfel, folosindu-se un amestec nitrant H_2SO_4—HNO_3, efectul termic global este suma algebrică a efectului termic datorită diluării amestecului nitrant inițial, minus efectul termic datorită diluării amestecului de acizi final, minus efectul termic corespunzător diluării acidului azotic care a reacționat și plus efectul termic al reacției de nitrare propriuzisă. Importanța efectului termic la diluarea amestecului de H_2SO_4 și HNO_3 se poate observa din graficul figura 8.10. De asemenea, la evaluarea efectului termic global trebuie ținut seama de efectele termice ale unor reacții secundare care însoțesc nitrarea și în special reacțiile de oxidare. Astfel, la nitrarea benzenului cu amestec nitrant H_2SO_4—HNO_3 se formează ca produse secundare acid picric (*2,4,6*-trinitrofenol) și acid stifnic (*2,4,6*-trinitroresorcină). Importanța reacțiilor secundare crește cu temperatura de reacție și cu înlăturarea apei din amestecul de reacție.

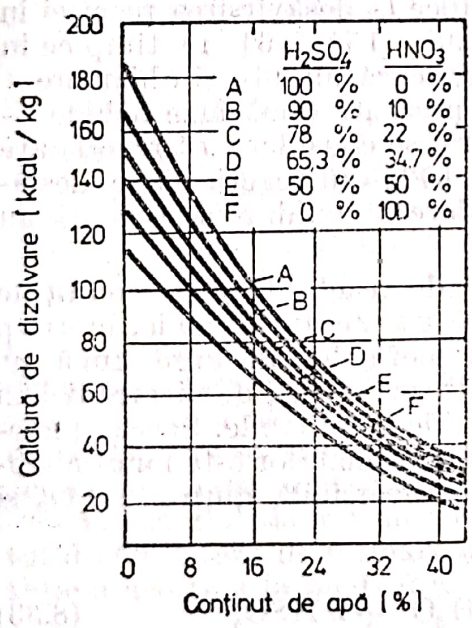


Fig. 8.10. Efectul termic la diluarea H_2SO_4 și HNO_3.

S-a constatat că reacţiile de nitrare în fază lichidă a aromatelor, cu exces mare de HNO_3 menţinut constant, sînt independente de concentraţia hidrocarburii aromatice (cinetică de ordinul 0 sau pseudonul). Prin scăderea acidităţii sistemului (prin adăugare de apă sau în cazul nitrării cu HNO_3 diluat) reacţia decurge după o cinetică de ordinul unu [14]. Viteza reacţiilor de nitrare cu amestec nitrant este cu mult mai mare şi variază atît cu concentraţia compusului aromatic, cît şi cu concentraţia acidului azotic (cinetică de ordinul 2). Astfel la nitrarea nitrobenzenului cu amestec nitrant la 25°C viteza acestei reacţii variază mult cu concentraţia apei existente în sistem. În figura 8.11 se prezintă variaţia constantei de viteză a reacţiei (k) cu concentraţia H_2SO_4 din amestecul nitrant. Se observă că aceasta creşte mult cînd concentraţia H_2SO_4 creşte de la 80% la 90% apoi scade cînd concentraţia H_2SO_4 continuă să crească.

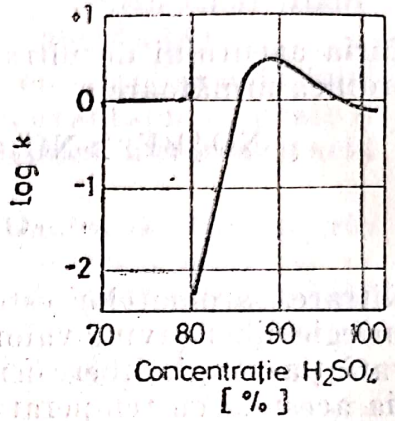


Fig. 8.11. Variaţia constantei de viteză a reacţiei de nitrare cu concentraţia H_2SO_4.

În procese care se desfăşoară la scară industrială, în amestec eterogen, se poate vorbi — în afară de cinetică chimică — de o macrocinetică, ea fiind determinată de transferul de masă a reactantului aromatic în faza acidă. Din punct de vedere strict chimic, reacţia de nitrare a aromatelor are loc cu viteze relativ mici. O amestecare rapidă şi intimă a reactanţilor conduce la desăvîrşirea reacţiei în timp de secunde sau chiar fracţiuni de secunde [15], [16], în timp ce în procesele convenţionale discontinui reacţia durează minute şi chiar ore.

În procesele de nitrare industrială sînt prezente două faze lichide — faza acidă (apoasă) şi faza organică. În general se consideră că reacţia are loc în faza acidă, dar este probabil ca circa 10% din reacţie să se desfăşoare în faza organică [17]. Reacţiile secundare de oxidare se pare că au loc, din contra, în deosebi în faza organică.

Mecanismul reacţiei de nitrare depinde de reactanţi şi de condiţiile de operare. Nitrarea aromatelor are loc după un mecanism ionic, în timp ce nitrarea parafinelor, cicloparafinelor şi olefinelor decurge după un organism radicalic. În reacţiile ionice se utilizează agenţi de nitrare lichizi şi în cele mai multe cazuri apar 2 faze de lichide nemiscibile. Specia moleculară care reacţionează în reacţia de nitrare a aromatelor este ionul nitroniu NO_2^+ care formează următoarea reacţie reversibilă dintre HNO_3 şi H_2SO_4 care cedează un proton.

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \underset{\text{rapidă}}{\rightleftharpoons} NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,HSO_4^- \qquad (8.33)$$

Echilibrul acestei reacţii este deplasat spre dreapta — către formarea de ioni nitroniu — cu cît în sistem se află mai puţină apă şi concentraţia H_2SO_4 este mai mare. Astfel, în prezenţa unui H_2SO_4 de 88% concentraţie, se disociază în ioni nitroniu circa 15% din HNO_3, pe cînd în prezenţa H_2SO_4 de concentraţie 90%, peste 98% din HNO_3 este disociat în ioni nitroniu.

Scanned with OKEN Scanner

La concentrații de H_2SO_4 mai mari de 90% viteza reacției de nitrare scade, întrucît la aceste concentrații devine apreciabilă viteza reacției concurente de adiție a protonului la compusul aromatic.

Acidul azotic pur (100° concentrație) ionizează în măsură mică pentru a produce ioni nitroniu :

$$2\,HNO_3 \underset{\text{rapidă}}{\rightleftharpoons} H_2NO_3^+ + NO_3^- \qquad (8.34)$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O \qquad (8.35)$$

Prima reacție se consideră rapidă, dar a 2-a este relativ înceată [18]. Prezența apei, care se produce inevitabil în reacțiile de nitrare, micșorează concentrația ionilor nitroniu în aceste reacții.

Compozițiile de echilibru ale reacțiilor (8.33) și (8.35) sînt probabil funcție de temperatură [2], [17].

În figura 8.12 se prezintă concentrația ionilor nitroniu în funcție de concentrația acizilor. La creșterea conținutului de apă concentrația ionilor

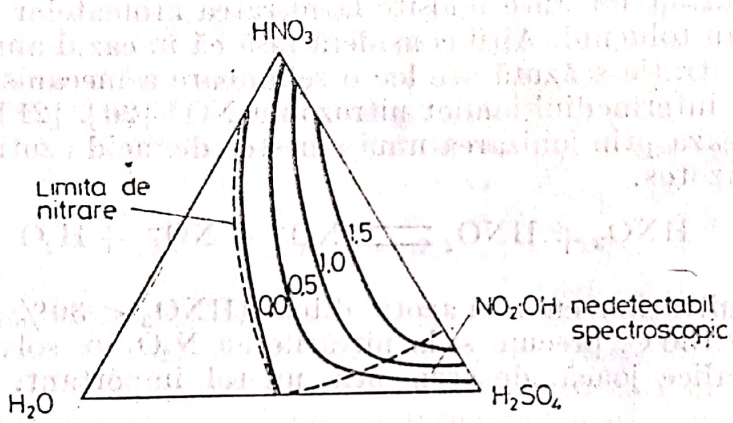


Fig. 8.12. Concentrația ionilor nitroniu în funcție de concentrația acizilor.

nitroniu scade. La concentrații molare ale apei peste 50% nu se mai detectează spectroscopic ioni de nitroniu în amestecul de acizi. Mărind concentrația acidului azotic, crește concentrația în NO_2^+, dar fracțiunea de HNO_3 care se ionizează scade. Cu acid azotic pur, aproximativ 3% din acesta ionizează pentru a forma ioni de nitroniu.

Viteza globală și tipul cinetic al reacției de nitrare depinde de raportul dintre viteza de formare a ionilor nitroniu și viteza reacției de substituție a acestuia la nucleul aromatic

$$ArH + NO_2^+ \xrightarrow{\text{rapidă sau lentă}} ArNO_2 + H^+ \qquad (8.36)$$

În funcție de mediul reacției și reactivitatea mai mare sau mai mică a compusului aromatic, una sau alta din cele 2 reacții pot fi determinante de viteză. Substituienții la nucleul aromatic afectează reactivitatea compusului datorită factorilor polari și sterici. Astfel, aromatele cu grupe alchil

Scanned with OKEN Scanner

cum e toluenul, etilbenzenul, cumenul sînt mai reactive decît benzenul. Grupa alchil mărește densitatea electronică a inelului în special în pozițiile *orto* și *para*, astfel încît ionul pozitiv NO_2^+ tinde să atace în aceste poziții. Aromatele avînd grupa nitro, cum ar fi mononitrobenzenul sau mononitrotoluenul se nitrează mai greu decît aromatele nenitrate, întrucît grupa nitro reduce densitatea electronică a inelului, în special în poziția *orto* și *para*, astfel încît introducerea grupei nitro este dirijată în poziția *meta* [19]. În general un compus aromatic este complet mononitrat înainte de a avea loc reacții care să conducă la produs di- și trinitrat, întrucît aceste reacții necesită condiții mai severe. Condiții mai severe se referă la temperaturi mai ridicate și concentrații mai mari ale acizilor sulfuric și azotic, astfel încît să se obțină concentrații mai mari de NO_2^+. Condiții severe conduc însă la reacții secundare de oxidare cu formare de compuși oxigenați di- și trinitrați, care sînt explozivi. De aceea, ei trebuie îndepărtați din produșii de nitrare în faza de purificare.

Mulți cercetători consideră că mecanismul de nitrare prin intermediul speciei NO_2^+ este valabil și în cazul unui conținut ridicat de apă, cînd concentrația ionilor NO_2^+ este mică (nedetectabilă spectroscopic), cum este cazul amestecurilor nitrante folosite la nitrarea aromatelor ușor nitrabile ca benzenul sau toluenul. Alții consideră însă că în cazul amestecurilor de acizi de concentrație scăzută are loc o schimbare a mecanismului, acesta avînd loc prin intermediul ionilor nitrozoniu NO^+ [20], [21]. Ionul nitrozoniu se formează prin ionizarea unui amestec de acid azotic cu cantități mici de acid azotos.

$$HNO_3 + HNO_2 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^- + H_2O \qquad (8.37)$$

În cazul nitrărilor cu acid azotic diluat ($HNO_3 < 30\%$ gr) și la temperaturi peste 130°C, precum și la nitrările cu N_2O_4 în solvenți nepolari, reacțiile radicalice joacă, de asemenea, un rol important.

8.4.3. Variabilele procesului

Procesul de nitrare este influențat de următoarele variabile: temperatura, durata de staționare, compoziția amestecului nitrant, raportul dintre cantitatea de acid și compusul organic și gradul de agitare.

Temperatura are o mare importanță în desfășurarea reacției de nitrare. Cu creșterea temperaturii crește constanta vitezei de reacție și în același timp solubilitatea aromatelor în fază acidă (nenitrate sau nitrate) [22], ceea ce este important dacă se are în vedere că reacția de nitrare are loc în principal în faza acidă. De asemenea, cu creșterea temperaturii scade viscozitatea și cresc coeficienții de difuzie. Tensiunea interfacială dintre cele 2 faze lichide crește și ea cu temperatura, astfel încît se modifică rezistențele față de transferul de masă dintre faze. Constanta de echilibru a reacțiilor reversibile (8.33). (8.34), și (8.35) se modifică, de asemenea, cu temperatura. Concentrația ionilor NO_2^+ este probabil funcție de temperatură. Deși reacțiile (8.33), (8.34) și (8.35) sînt în general rapide și deci nu sînt determinante de viteză, este probabil că la anumite temperaturi această premiză să nu fie corectă.

În general, temperatura reacţiilor de nitrare a benzenului variază între 0 şi 120°C. Scăderea temperaturii micşorează viteza de reacţie şi provoacă acumularea de amestec nitrant. Această acumulare poate produce, la o nouă ridicare a temperaturii, explozii violente. Temperaturi mai scăzute de 0°C nu se folosesc în general datorită costului energiei frigorifice şi vitezelor mici de reacţie. Pe de altă parte, temperaturi prea ridicate, favorizează reacţii secundare de oxidare, ceea ce conduce la scăderea randamentului şi la impurificarea produsului final. Din această cauză, regimul de temperatură stabilit trebuie respectat cu stricteţe.

Durata de staţionare a reactanţilor în reactor este în general mare cel mai adesea minimum o oră pentru desăvîrşirea reacţiei. Totuşi în unele, reactoare tubulare aplicate industrial la nitrarea benzenului timpul de staţionare a fost redus la fracţiuni de minute [15], [16].

Agitarea. Realizarea unei viteze de reacţie potrivite, astfel încît căldura de reacţie să poată fi evacuată fără ridicări bruşte de temperatură, depinde în mare măsură de eficienţa agitării. În general nitrarea benzenului în fază lichidă are loc în sistem eterogen format dintr-o fază organică (benzenul şi nitrobenzenul) şi o fază anorganică (amestecul nitrant) foarte puţin miscibile una într-alta. Un grad ridicat de agitare favorizează transferul de masă între reactanţi şi conduce la creşterea vitezei de reacţie.

Saturarea fazei acid — în care viteza reacţiei de nitrare este de cîteva ori mai mare decît în faza organică — cu compusul aromatic se realizează cu atît mai uşor, cu cît se asigură o suprafaţă de contact mai mare între reactanţi prin emulsionarea amestecului de reacţie. Picăturile disperse de hidrocarbură tind să se unească între ele (coalescenţă parţială), fiind apoi redispersate de agitator. Conform unor cercetări privind viteza de coalescenţă în vase cu agitare [23], s-a constatat că o viteză prea mare a agitării conduce uneori la creşterea fenomenului de coalescenţă. Dimensiunile picăturilor disperse şi circulaţia lor în faza dispersă sînt, de asemenea, afectate de viteza agitării. În unele cazuri, viteze mari de agitare conduc la scăderea vitezei transferului de masă de la reactant la faza dispersă [17].

Se utilizează diferite sisteme de agitare : de tip elice sau de tip şurub cu o viteză de cîteva sute de rot./min. Amestecarea reactanţilor se poate face şi prin recircularea lor în reactoare tubulare [15], [16].

Compoziţia amestecului nitrant. Randamentul şi conversia în nitroderivaţi (mono- sau polinitroderivaţi) este funcţie şi de compoziţia amestecului nitrant, care este dată de raporturile în care se găsesc cei 3 componenţi : HNO_3, H_2SO_4 şi apă. Pentru prepararea acestor amestecuri se utilizează acizi cu concentraţii diferite. Astfel, acidul sulfuric poate fi tehnic (92—94%), monohidrat sau oleum (cu 20—60% SO_3). Acidul azotic poate fi tehnic (70%) sau de 99,6%.

Exemplu de calcul. Se consideră reacţia de nitrare a benzenului în mononitrobenzen cu un amestec nitrat avînd compoziţia : H_2SO_4—60%, HNO_3—32%, apă 8%.

$$C_6H_6 + HONO_2 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

gr. mol 78 63 123 18

Dacă se utilizează proporţii stoichiometrice de acid azotic şi benzen, cantitatea de apă rezultată în reacţie la 100 părţi de amestec nitrat este :

$$\frac{63}{18} = \frac{32}{x} \; ; \quad x = 9{,}14 \text{ părţi apă}$$

Scanned with OKEN Scanner

Luînd în considerare și apa conținută inițial în amestecul nitrat, raportul dintre acid sulfuric și conținutul de apă al amestecului de acizi la sfîrșitul reacției este :

$$H_2SO_4/apă = 60/(9,14 + 8) = 3,5$$

Acest raport corespunde unei concentrații finale a acidului sulfuric de $3,5/4,5 = 77,8\%$.

În instalații industriale se folosește de regulă un ușor exces de amestec nitrat (HNO_3) de 3—5% față de cantitatea teoretică. Se obțin conversii ale benzenului în nitroderivați de 95%. Raportul dintre acid sulfuric și conținutul de apă este în acest caz :

$$\frac{63.\ 1,05}{18} = \frac{32}{x}\ ;\ x = 8,7 \text{ părți apă} \rightarrow H_2SO_4/apă = 60/(8,7 + 8) = 3,59$$

Acest raport corespunde unei concentrații a acidului sulfuric de $3,59/4,59 = 78,2\%$

În cazul în care se utilizează pentru nitrare un amestec cu un conținut mai mic de acid sulfuric, de exemplu : H_2SO_4 — 58%, HNO_3 — 38%, apă — 8%, conversia în nitrobenzen este mai mică decît în exemplul precedent, deși conținutul de apă este același în ambele cazuri. Raportul dintre acid sulfuric și conținutul de apă în amestecul de acizi la sfîrșitul reacției este în acest caz :

$$58/(9,14 + 8) = 3,38$$

Dacă se utilizează excese mari de H_2SO_4 la aceeași cantitate de amestec nitrant, se produce mai puțin nitrobenzen și rezultă cantități mari de acid epuizat, ceea ce este neeconomic. Raportul H_2SO_4/apă în amestecul rezidual determină deci compoziția optimă a amestecului nitrant folosit.

În general, controlul reacției de nitrare nu este o operație ușoară din cauza efectului termic ridicat. Aceasta se datorește nu numai căldurii de reacție degajate, ci și căldurii apreciabile de diluție a acidului sulfuric cu apa formată în reacție. Cînd se utilizează amestecuri nitrante cu conținut inițial de apă mai mare, cum este cazul celor preparate din acizi reziduali, efectul termic al reacției este mai mic și reacția poate fi condusă mai ușor. Din acest punct de vedere este mai avantajos să se lucreze cu amestecuri nitrante mai diluate și la temperaturi mai înalte, decît cu amestec nitrant cu concentrație mare în acizi și la temperaturi joase.

Compoziția acidului rezidual la nitrarea benzenului este în general cuprinsă între limitele H_2SO_4 : 80—85%, HNO : 3—0% apă : 17—15%. Se observă că acidul azotic din amestecul nitrant nu este complet utilizat, întrucît se folosește un exces de amestec nitrant. Acidul rezidual este reutilizat după ce i se mai adaugă HNO_3. Recuperarea și reutilizarea acidului rezidual are o mare importanță pentru economicitatea procesului. Acidul azotic rămas în amestec se găsește sub forma de sulfat de nitrozil ($HOSO_3NO$), care se descompune mai ales în acizi diluați. De aceea, pentru a recupera acidul azotic din amestecuri reziduale este necesar ca acestea să fie întîi diluate (sub 70%) și apoi încălzite pentru a elimina acidul azotic sub forma de vapori nitroși (NO, NO_2). Aceștia sînt apoi absorbiți în HNO_3 diluat de 35—55%. Oxidarea ulterioară cu aer a oxidului de azot (NO) în hipoazotită (NO_2) mărește concentrația acidului azotic recuperat

8.4.4. Procedee de fabricare

Procesul de nitrare poate fi realizat discontinuu sau continuu în funcție de capacitate. Operațiile discontinui se utilizează, de regulă, la capacități mici.

Scanned with OKEN Scanner

În procedeele discontinui tipice, reactorul de nitrare se încarcă cu benzen și se adaugă treptat acidul rezidual și amestecul nitrant sub nivelul benzenului. La concentrațiile de acizi indicate mai sus, raportul dintre amestecul nitrant și benzen (gravimetric) este de circa 2,5/1. Temperatura se menține 50—55°C reglînd viteza de alimentare cu amestec nitrant și viteza de agitare. Către sfîrșitul reacției temperatura se ridică la 90°C pentru desăvîrșirea reacției. În aceste condiții se evită formarea dinitrobenzenului. În alte procese discontinui vasul se încarcă cu amestec nitrant și se adaugă benzen sub agitare. Timpul de alimentare cu reactanți și timpul de reacție depind de eficacitatea agitării și a sistemului de răcire. După terminarea reacției, amestecul rezultat este trecut în decantoare plumbuite unde acidul rezidual se separă de nitrobenzen la baza acestora.

Acidul sulfuric rezidual de la separare conține adesea ori acid azotic netransformat și nitrobenzen, care după extracție cu benzenul ce urmează a fi nitrat este recirculat în proces. Acidul azotic poate fi separat din acid sulfuric și prin distilare [24]. După extracție, acidul sulfuric rezidual conține 70—72% H_2SO_4, 0,2% HNO_3 și 0,3% HNO_2. Pentru a fi refolosit la nitrare, el trebuie concentrat prin distilare sau adăugare de oleum. Cîteodată acidul uzat se utilizează în alte scopuri, ca de exemplu în industria îngrășămintelor.

Nitrobenzenul se spală cu apă caldă în vase de fontă cu agitare, se neutralizează cu soluție de carbonat de sodiu și apoi este supus distilării. În cazul în care nitrobenzenul este utilizat pentru fabricarea anilinei în aceeași uzină, nu se mai face neutralizarea, aciditatea maximă a nitrobenzenului brut fiind mai mică de 0,5%. Acesta poate fi utilizat direct la fabricarea anilinei, după o uscare prealabilă [25]. Dacă este supus distilării, pe vîrf se separă apa și benzenul nereacționat, care se recirculă la nitrare.

La o tonă de nitrobenzen se consumă 590 kg benzen, 654 kg H_2SO_4, 481 kg HNO_3, 99 kg apă și 9 kg carbonat de sodiu. Randamentul în nitrobenzenul obținut este de 95—98%. Pierderile sînt de circa 0,5% la separarea nitrobenzenului de acidul rezidual. La spălarea cu apă, pierderile de nitrobenzen sînt funcție de numărul de spălări și cantitatea de apă utilizată.

Procesul poate fi condus și semicontinuu dacă se utilizează o serie de reactoare. În acest fel, în orice moment într-un reactor are loc alimentarea cu amestec nitrant, în unul se desfășoară procesul de nitrare, în altul se face evacuarea amestecului de reacție, iar în ultimul — separarea dintre nitrobenzen și acidul rezidual.

Unele instalații utilizează procese continui, în care productivitatea reactorului este de aproximativ 50 de ori mai mare decît a unui reactor discontinuu. Se utilizează în acest caz un amestec nitrant cu o concentrație scăzută în HNO_3, iar cantitatea de benzen este astfel dozată, încît se consumă întreaga cantitate de HNO_3. Amestecul de reacție se extrage la o anumită înălțime a reactorului. Reactorul este din oțel inoxidabil cu sistem de agitare cu 600 rot/min. și serpentină de răcire în interior. Reacția durează doar 15—20 min. Separarea acidului și spălarea nitrobenzenului se efectuează în vase separate, ultima operație avînd loc, de asemenea, sub o agitare puternică. Randamentele sînt de 96—98% față de cel teoretic și pierderile de benzen reprezintă 1—2% cînd acidul este reconcentrat și refolosit.

Scanned with OKEN Scanner

În alte procese continui nitrarea se face numai cu acid azotic cu o concentrație de 60—65%, care reacționează în fază vapori cu benzenul lichid ce curge în contracurent într-o coloană de distilare. La vîrful coloanei distilă un amestec de benzen și apă. După îndepărtarea apei, benzenul este recirculat în coloană. Nitrobenzenul și acidul azotic se scot la baza coloanei și se separă într-o altă coloană, acidul azotic fiind recirculat. Nitrobenzenul este supus apoi purificării în funcție de destinație. O astfel de instalație este prezentată în figura 8.13. În acest procedeu eliminarea apei se face prin distilare azeotropă. Ca atare nu se mai utilizează acid sulfuric ca agent de deshidratare, ceea ce reprezintă un avantaj important din punct de vedere economic.

Pentru fabricarea nitrobenzenului s-au propus și reactoare tubulare. În acest proces, amestecul de benzen și acizi este pompat continuu printr-o țeavă prevăzută cu sistem de răcire. Amestecul de reacție este trimis în parte la separarea acidului de produs, iar în parte este recirculat în amestecul proaspăt. În procedeul cu reactor tubular eficiența amestecării reactanților este bună; de asemenea îndepărtarea căldurii de reacție și controlul temperaturii. În asemenea reactoare s-au realizat randamente în nitrobenzen de 99,3% folosind un mic exces de acid azotic (de 7%). Costurile de investiții sînt reduse față de celelalte procedee.

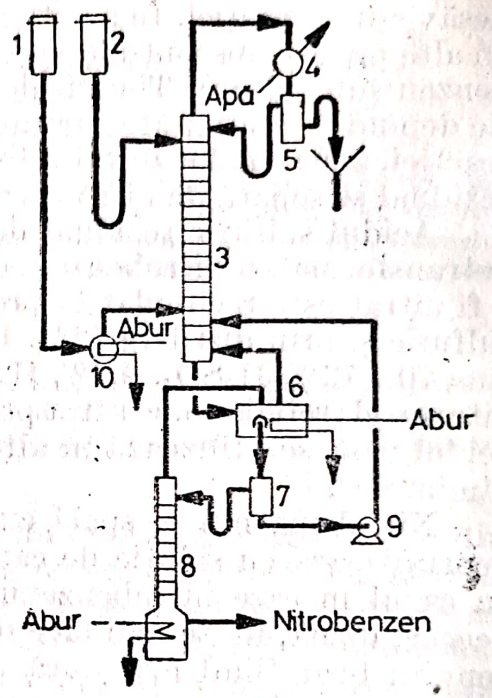


Fig. 8.13. Nitrarea continuă a benzenului cu HNO_3 vapori:
1 — vas pentru HNO_3; *2* — vas pentru benzen; *3* — coloană de nitrare; *4* — condensator; *5* — decantor pentru separarea benzenului de apă; *6* — blaz de distilare; *7* — decantor pentru separarea HNO_3 și amestecului benzen-nitrobenzen; *8* — coloană de distilare; *9* — pompă recirculare-HNO_3; *10* — evaporator HNO_3.

Într-un procedeu relativ nou de nitrare (procedeul *Bofors*) benzenul este contactat cu amestecul nitrant (H_2SO_4/HNO_3—20/1), într-o pompă timp foarte scurt (1 min).

8.4.5. Dinitrobenzen

Se obține prin nitrarea nitrobenzenului cu amestec nitrant în mod continuu la 75—85°C sau discontinuu la 60—70°C.

Pentru a introduce o a 2-a grupă nitro în nucleul benzenic se utilizează amestecuri nitrante cu 75% H_2SO_4, 20% HNO_3 și 5% apă, în care raportul dintre H_2SO_4 și conținutul final de apă este mult mai mare (7,36 față de 3,59). În unele procese acest raport este și mai mare (10—12).

Scanned with OKEN Scanner

Produsul de nitrare conține 85—87% *meta*-dinitrobenzen, 11% *orto*-, 2% *para*- și mai puțin de 2% acid picric și stifnic. El are punctul de topire peste 80°C. Pentru prelucrare ulterioară amestecul de izomeri este dizolvat în soluție diluată de NaOH (conc. 5% gr) și pus în contact cu soluții alcaline de sulfit de sodiu 25%. În aceste condiții *orto*- și *para*- dinitrobenzen trec în sulfonații respectivi, solubili în apă. Se obține astfel *meta*-dinitrobenzen cu randamente de 82% și o puritate de 99% [26]. Separarea izomerilor se poate face prin reducerea lor la amine.

Izomerii *orto*- și *para*-dinitrobenzen nu prezintă interes tehnic. În laborator se prepară din nitroanilinele respective [27]. *meta*-Dinitrobenzenul reprezintă materia primă pentru fenilendiamină, *m*-nitroanilină. Se mai utilizează ca adaos la explozivi, agent de vulcanizare, inhibitor de coroziune și de polimerizare, pentru producerea erbicidelor și fungicidelor.

8.4.6. Caracteristici fizice

Nitrobenzenul este un lichid uleios de culoare galben-pal, cu miros de migdale amare, apropiat de cel al benzaldehidei. În stare solidă formează cristale de culoare galben strălucitor. Caracteristicile fizice ale nitrobenzenului [28]

— Temperatura de topire [°C] = 5,7
— Temperatura de fierbere [°C] = 210,6
— Presiune de vapori :

[mbar] :	1	13	133	266	533
la °C :	40,4	84,9	139,9	160,5	184,5

— Căldura specifică :

[kJ/kg, °C] :	1,470	1,645
la °C :	10	70

— Căldura de vaporizare :

[kJ/kg] :	436,4	412,9	392,1
la °C :	51—93	93—132	132—206

— Căldură de topire [kJ/kg] : 98,5
— Densitate :

[g/cm³] :	1,222	1,174	1,047
la °C :	0	50	183

— Conductivitate termică :

[W/m, °C] :	0,154	0,146	0,143	0,136
la °C :	0	50	75	125

Scanned with OKEN Scanner

— Viscozitate dinamică :

[m Pas] :	3,07	1,061	0,396
la °C :	0	60	184

— Constanta dielectrică la 20°C : 35,97

— Tensiune superficială :

[10 ^{3} N/m] :	41,5	23,6
la °C :	40	200

— Temperatura critică [°C] : 451

— Căldura de ardere [kJ/mol] : 3097,76

Nitrobenzenul este miscibil cu majoritatea solvenților organici ca: alcool, dietileter și benzen. Solubilitatea în apă este de 1,789/1000 gr apă la 15°C. Formează azeotropi cu o serie de substanțe conform tabelului 8.8.

Tabelul 8.8. **Azeotropi ai nitrobenzenului**

Componența	Temperatura de fierbere [°C]	Nitrobenzen [% gr]
Etilenglicol	185,9	41
Alcool benzilic	204,2	38
Acetamidă	202,0	76
4-Clorfenol	219,9	92
Dietilanilină	210,7	97
Propionamidă	205,4	76

Dinitrobenzenul este o substanță cristalizată. Cîteva caracteristici ale celor 3 izomeri sînt :

	orto-	*meta-*	*para-*
— Temperatura de topire, °C	118	91	174
— Temperatura de fierbere, °C	318	301,8	297,9
— Densitate, g/cm^{3} (la °C)	1,3119 (120)	1,3119 (120)	1,625 (25)

8.4.7. Pericole. Măsuri. Toxicitate

La nitrarea benzenului pericole de accidente pot apare în general datorită nepreluării căldurii de reacție, la apariția reacțiilor exoterme în fază gazoasă între reactanți, acumulării în amestecul de reacție a unor produse secundare cu caracter exploziv etc. Folosirea unor catalizatori de acetilnitrat prezintă, de asemenea, un pericol. Procesele de nitrare continui sînt mai puțin periculoase, întrucît echipamentele au volume reduse, iar pe de altă parte permit o preluare mai ușoară a căldurii de reacție și deci un control mai riguros al temperaturii. Amestecul de reacție, în special cînd faza organică conține HNO_3 poate produce explozii în caz de încălzire

Scanned with OKEN Scanner

bruscă, lovire, cavitaţie sau frecare. O reacţie explosivă locală, provocată de o cauză mecanică, se poate transmite prin masa amestecului de reacţie la alte echipamente legate prin conducte şi produce detonări. Aceasta se referă în special la amestecuri conţinînd: dinitrobenzen, HNO_3, H_2SO_4 şi apă [29], [30].

Nitrobenzenul este combustibil. Temperatura de inflamare este 87°C, iar cea de autoinflamare este 445°C. Vaporii formează cu aerul amestecuri explozive, limita inferioară fiind de 1,8% vol.

Este foarte toxic în contact cu pielea, prin inhalare sau ingestie. Limita maximă admisă în aer este de 1 ppm (5 mg/m³) [31]. Acţionează asupra hemoglobinei din sînge convertind-o în met-hemoglobină şi anihilînd-o ca transportor de oxigen. În această stare creşte potenţialul atomului de Fe (II) central, ceea ce face ca oxigenul să fie legat nedisociabil ne mai fiind disponibil pentru procesele vitale de oxidare din ţesuturi. Simptomele bolii apar la concentraţii de met-hemoglobină de 20—40%, iar la 60—80% se produce moartea.

Absorbţia nitrobenzenului în corp conduce la cianoză datorită reacţiei din sînge, producînd dureri de cap, vomitări, vertigii, crampe, iar la concentraţii mari chiar comă. În caz de cianoză, persoana trebuie culcată şi ţinută la căldură. Nu i se va administra nici o formă de alcool. Cum eliminarea nitrobenzenului din corp se face lent, abstinenţa faţă de băuturi alcoolice trebuie menţinută multă vreme după intoxicarea cu nitrobenzen. Concentraţii mari de nitrobenzen acţionează direct asupra sistemului nervos central. Intoxicaţii cronice conduc la vătămări ale ficatului. Acestea din urmă apar şi la intoxicaţii acute [32].

Intoxicaţii acute conduc, în concentraţii mari, la neurastenie vegetativă. Poate rezulta o supersusceptibilitate faţă de formarea met-hemoglobinei, ceea ce conduce la perturbarea reducerii naturale a acesteia în organism. Persoanele cu defecte enzimatice din naştere sînt vizate în mod special. Eliminarea substanţei se face parţial prin respiraţie şi rinichi în stare netransformată, parţial prin urină în urma unor reacţii metabolice. Aceste produse pot fi puse în evidenţă prin analize [33].

Absorbţia nitrobenzenului prin piele este pericolul potenţial major la manipularea acestei substanţe. Din această cauză trebuie acordată o atenţie deosebită. Pielea contaminată nu trebuie spălată în nici un caz cu alcool, care ajută resorbţia. Se spală cu săpun şi multă apă caldă. O spălare cu poliglicoli este recomandabilă.

Diagnosticul intoxicaţiei cu nitrobenzen se stabileşte în urma detectării met-hemoglobinei în sînge, eritrocitelor mărite şi scăderii globulelor roşii din sînge.

Dinitrobenzenul are o toxicitate asemănătoare. Viteza de formare a met-hemoglobinei este diferită pentru cei 3 izomeri în următoarea ordine: *meta* < *orto* < *para* [34]. Este bine resorbit prin piele.

8.4.8. Derivaţi ai nitrobenzenului

Anilina ($C_6H_5—NH_2$) se produce industrial prin reducerea nitrobenzenului fie discontinuu [35], fie continuu în fază de vapori [36]. În primul procedeu reacţia are loc într-o soluţie de HCl în prezenţa de pilitură

Scanned with OKEN Scanner

de fier. Randamentul este de 90—95%. În procedeul continuu, benzenul este vaporizat într-un flux de hidrogen și trecut peste un catalizator la temperatura de 350°C. Drept catalizatori se pot utiliza compuși cu Cu, sulfuri de Ni, Mo, Tu și oxizi de metale. Se obțin randamente de 98%. Un alt procedeu industrial de fabricarea anilinei este aminarea clorbenzenului. Acesta se încălzește cu soluție amoniacală în prezență de oxid de cupru. Catalizatorul procesului este clorura de cupru ce rezultă din reacția dintre clorura de amoniu — produs secundar și oxid de cupru. În ultima vreme s-a impus un procedeu în fază gazoasă bazat pe amonoliza fenolului conform reacției [35], [36]:

$$C_6H_5OH + NH_3 \rightarrow C_6H_5-NH_2 + H_2O$$

Fenolul amestecat cu amoniac în exces este vaporizat și trecut peste un catalizator în strat fix într-un reactor adiabatic. Efluentul este parțial condensat. Faza gazoasă — amoniacul nereacționat este comprimat și recirculat la reacție. Fracția lichidă este stripată de NH_3 și apoi supusă purificării prin distilare. Procedeul este simplu și a fost aplicat în cîteva instalații. Această cale de obținere a anilinei are avantajul că elimină faza de nitrare periculoasă, precum și purjele acide [38].

Anilina este punctul de plecare pentru fabricarea coloranților din clasa: azo, trifenilmetan, safranină, indulină, nigrozine, oxazine, antrachinonă, indigo. Se utilizează pentru producerea de antioxidanți pentru cauciuc (N-fenil-*2*-naftilamina și derivați de difenilamină) și acceleratori de vulcanizare (mercaptobenztiazol și alți tiazoli). Se mai folosește în industria farmaceutică și pentru agenți de înmuiere. Fabricarea acidului arsanilic — stimulent de creștere pentru animale este o aplicare importantă a anilinei. Hidrochinona ce derivă din anilină se folosește în fotografie. Se mai utilizează ca inhibitor de coroziune, în special, pentru protejarea metalelor contra tetraclorurii de carbon umede. Fosfat de anilină reduce viteza de coroziune a metalelor în apa de mare. Aduct de anilină cu trifluorură de bor sau produși de condensare cu aldehide se folosesc drept catalizatori pentru fabricarea rășinilor epoxi. Metilendianilina este un agent de tratare pentru rășini expozi și elastomeri poliuretanici și se folosește în producția de poliamide. Săruri de anilină s-au propus drept aditivi pentru benzine și uleiuri lubrifiante. Cantități mici de anilină se folosesc și în industria textilă, de hîrtie și metalurgică. Anilina își găsește aplicare ca solvent și reagent analitic.

Benzidina ($H_2N-C_6H_5-C_6H_5-NH_2$) sau *4,4'*-diaminodifenil. Se produce prin reducerea alcalină (cu zinc, fier) sau electrolitică a nitrobenzenului la hidrazobenzen, care este apoi transformat în benzidină sub acțiunea acizilor minerali.

$$2\,C_6H_5-NO_2 + 5\,Zn + 10\,NaOH \rightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 + 5\,Na_2ZnO_2 + 4HO_2$$

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \rightarrow H_2N-C_6H_5-C_6H_5-NH_2$$

Benzidina se întrebuințează aproape exclusiv ca bază de plecare pentru fabricarea unui număr mare de coloranți (azo) pentru lînă, bumbac și piele. Se mai folosește pentru determinarea cantitativă a H_2SO_4 ca sulfat

Scanned with OKEN Scanner

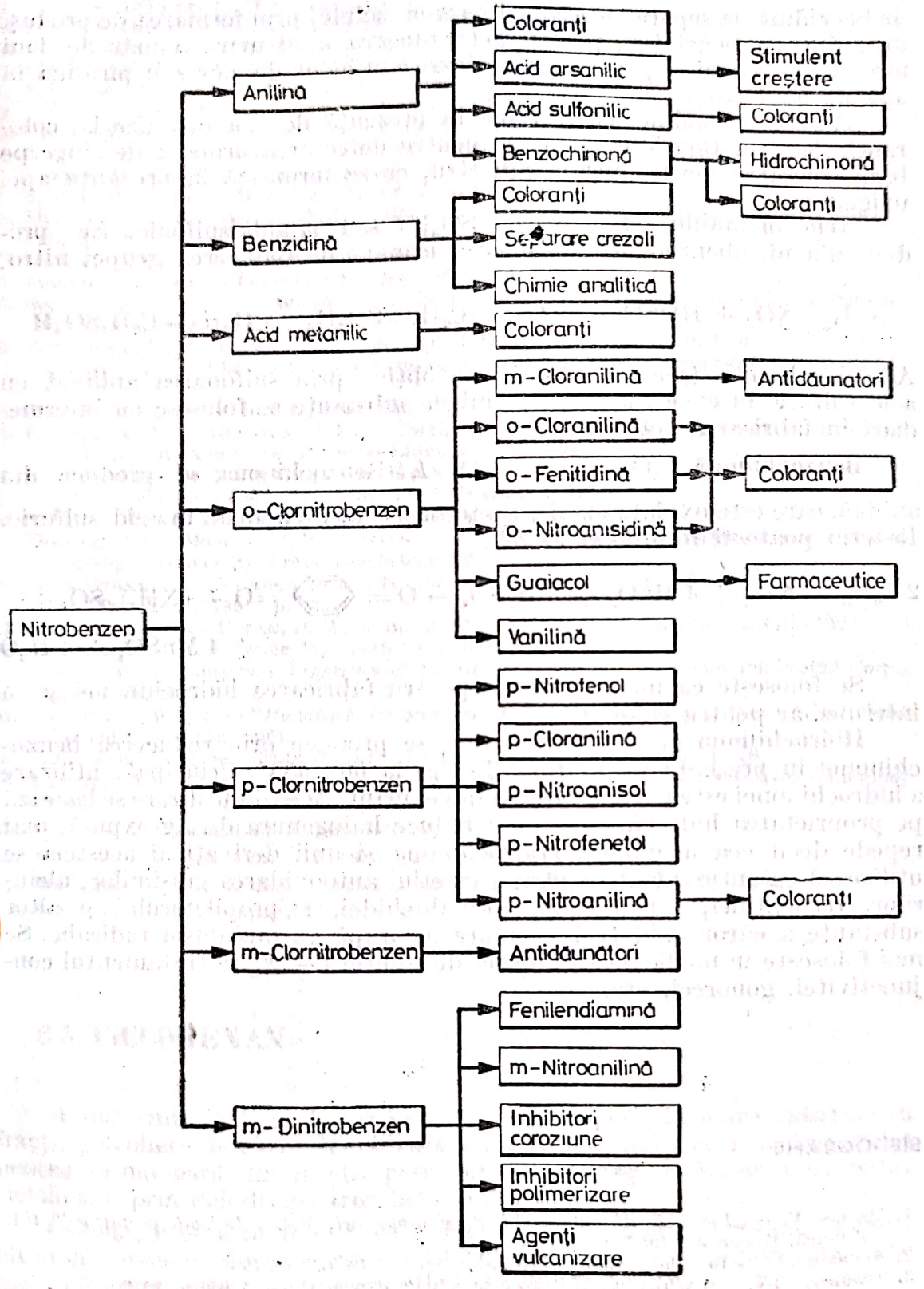


Fig. 8.14. Derivații nitrobenzenului.

Scanned with OKEN Scanner

de benzidină, la separarea *meta*- și *para*-crezolului prin formarea de produși de adiție cu benzidină, pentru determinarea unui mare număr de ioni metalici și anioni și pentru determinarea urmelor de clor sau piridină în apa de băut [37].

Reacția benzidinei cu piridină în prezență de clor conduce la coloranți dianilici. Benzidina servește pentru detectarea urmelor de sînge pe baza colorației verde pînă la albastru, ce se formează în prezența apei oxigenate.

Acid metanilic ($H_2N-C_6H_4-SO_3H$) sau *m*-anlinsulfonic. Se produce din nitrobenzen prin sulfonare, urmată de reducerea grupei nitro.

$$(C_6H_5-NO_2 + HOSO_3H \rightarrow O_2N-C_6H_4-SO_3H \xrightarrow{+H} H_2N - C_6H_4SO_3H$$

Acidul sulfanilic (*p*-anilinsulfonic) se obține prin sulfonarea anilinei cu acid sulfuric în exces, la 180°C. Ambele substanțe se folosesc cu intermediari în fabricarea coloranților.

Benzochinonă, ($O = \bigcirc = O$) *1,4*-Benzochinona se produce din anilină, care este oxidată cu MnO_2 sau bicromat de potasiu în acid sulfuric. Reacția poate fi formulată astfel:

$$2\,C_6H_5 - NH_2 + 4\,MnO_2 + 5\,H_2SO_4 \rightarrow O = \bigcirc = O + (NH_4)_2\,SO_4 + 4\,MnSO_4 + 4\,H_2O$$

Se folosește ca materie primă pentru fabricarea hidrochinonei și ca intermediar pentru coloranți.

Hidrochinona (*1,4*-hidroxibenzen) se produce prin reducerea benzochinonei în prezență de pilitură de fier la 60—65°C. Principala utilizare a hidrochinonei este în fotografie ca developant. Această utilizare se bazează pe proprietatea hidrochinonei de a reduce halogenura de Ag expusă, mai repede decît cea neexpusă. Hidrochinona și unii derivați ai acesteia se utilizează ca antioxidanți pentru a încetini autooxidarea grăsimilor, uleiurilor, terpentinei, furfuralului, formaldehidei, izopropileterului și altor substanțe a căror oxidare în aer are loc după un mecanism radicalic. Se mai folosește în medicină sub formă de soluție 1—2% în tratamentul conjunctivitei, gonoreei, etc.

BIBLIOGRAFIE

1. Măcriș, V. — *„Ingineria derivaților etilenei și propilenei. Vol. 2 Derivați propilenei"*, Ed. Tehnică, București, 1987, p. 164—5.
2. Albright, L. — In: Chem. Eng., 73 (9), p. 169 și 73 (10), p. 151, 1966.
3. Topciev, A. V. — *"Nitration of Hydrocarbons"*, Pergamon Press, Londra, 1959.
4. Wright, O. L., ș.a. — In: J. Org. Chem. 30, 1965, p. 1 301.
5. * * * — Brevet Japonia 75 154 212 (1974), Mitsubishi Chem. Ind.
6. * * * — DOS nr. 2 400 887 (1974), Bayer.

Scanned with OKEN Scanner

7. * * * — DOS nr. 2 349 753 (1972), Ciba Geigy.
8. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 981 933 (1974), General Electric.
9. * * * — DOS nr. 2 240 048 (1972), Zaverhand Co.
10. * * * — DOS nr. 2 220 377 (1971), Sandoz.
11. * * * — DOS nr. 2 622 313 (1976), Bayer.
12. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 922 315 (1973), Atlantic Richfield Co.,
13. VÎNTU, .V. — „*Tehnologie petrochimică*", E.d Didactică și Pedagogică, București, 1964.
14. ALBRIGHT, L. F., HANDSON, C. — "*Industrial and Laboratory Nitrations*", ACS Symposium Series 22, American Chemical Society Washington, 1976.
15. KOUBA, D. L., ș.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 951 877 (1960), Hercules.
16. HUMPHREY, S. B., SMOAK, D. R. — Brevet S.U.A. nr. 3 092 671 (1963), United States Rubber Co.
17. HANSON, C. ș.a. — In : Chem. Ind. (Londra), 1966, p. 675—683.
18. INGOLD, C. K., ș.a. — Congres Mendeleev, Moscova, 1959.
10. BROOKS, B. T. ș.a. — "*The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*", vol. 3, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955, p. 465.
20. BRENNECKE, H. M., KOBE, K. A. — In : Ind. Eng. Chem., 48, 1956, p. 1298.
21. URBANSKY, T. — "*Chemistry and Technology of Explozives*, The Macmillan Co., New-York, 1965.
22. MASON, C. M. ș.a. — In : J. Chem. Eng. Data, 10, 1965, p. 173.
23. HILLESTAD, J. C., RUSHTON, J. H. — "Simpozium de coalescență, Al 59-lea Meeting National al Inst. Amer. de Inginerie Chimică" mai 1966.
24. * * * — DOS nr. 2 338 479 (1973), B.A.S..F.
25. * * * — DOS nr. 2 0367 774 (1970), Josef Meissner, K.G.
26. * * * — Brevet Franța nr. 1 372 978 (1967), Du Pont
27. HOGETT, J. G., MOODIE, R. B., PENTON, J. R., SCHOFIELDL, K.—"*Nitration and aromatic reactivity*", University Press, Cambridge 1971.
28. KIRK-OTHMER — "*Encyclopedia of Chemical Technology*", vol. 13. John Wiley ans Sons, Inc. New-York, 1967, p. 835.
29. MASON, C. M., VAN DOLAH, P. W. — In : J. Chem. Eng. Data, 10, 1965, p. 173—76.
30. GREWER, T. — In : Chemie Ing. Tech., 47, 1975, p. 230—235.
31. SAX, N. T. — "*Dangerous Properties of Industrial Materials*", Reinhold Publishing Corp., New-York, 1957.
32. BAADER, E. W. ș.a. — "*Handbuch der gesmaten Arbeitsmedizin*". Vol. 2 Urband und Schwarzenberg, Berlin, 1961.
33. EHLRICHTER, W — In : Zentralbl. Arbeitsmed. Arbeitschutz, 28, 1978, p. 40.
34. PATTY, F. A. — "*Industrial Hygiene and Toxicology*, John Wiley&Sons, New-York—London, 1965.
35. * * * — In : Chem. Eng. 25 dec. 1980, p. 28.
36. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 124.
37. WINKLER, O. — In : Zentralbl. Arbeitsmed. Areitschutz, 9, 1959, p. 140—142.
38. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 124.

8.5. CICLOHEXAN

A fost sintetizat de *Bayer* în 1893 și descoperit în stare naturală în fracții petroliere de către *Markovnikov* cîțiva ani mai tîrziu. A fost izolat pentru prima oară din fracții petroliere de *Young*. *Sabatier* a preparat ciclohexan prin dehidrogenarea benzenului în 1898.

Ciclohexanul este folosit ca solvent pentru rășini, grăsimi, uleiuri, bitumuri, cauciuc brut, ceruri. Utilizarea lui cea mai importantă este însă la fabricarea fibrelor sintetice de tip nylon *6* și nylon *6,6*. În acest scop el este oxidat la ciclohexanol iar acesta este dehidrogenat la ciclohexanonă — produsul cheie pentru fabricarea fibrelor poliamidice. În ultima

vreme o nouă cale de obținere a ciclohexanonei o constituie fenolul, care se hidrogenează selectiv în prezența catalizatorilor de Pd.

Molecula de ciclohexan există în două configurații și anume „scaun" și „barcă" (fig. 8.15). Trecerea dintr-o configurație în alta se face prin roti-

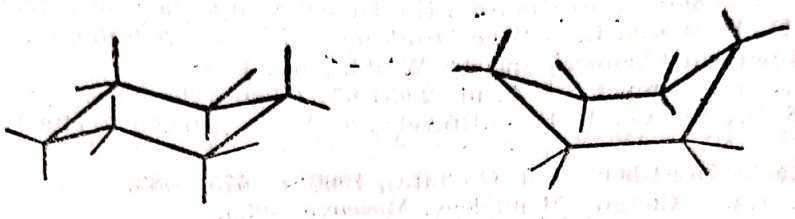


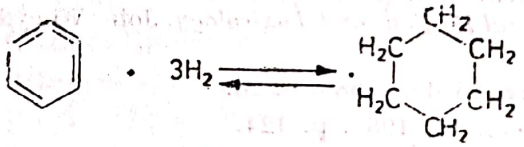
Fig. 8.15. Configurația moleculei de ciclohexan.

rea legăturii simple C—C. Energia necesară acestei transformări de la o formă la alta este scăzută, astfel încît aceasta are loc rapid. Se estimează că la temperatura camerei numai 1/1000 din molecule se găsesc în formă de „barcă", ce are un potențial de energie cu 5—6 kcal/mol mai ridicat decît forma „scaun" [1].

8.5.1. Procedee de fabricare

Ciclohexanul se produce industrial prin două procedee și anume prin hidrogenarea benzenului și prin separarea din fracții petroliere cum sînt: benzina de piroliză, benzina de cracare, gaze naturale lichefiate etc.

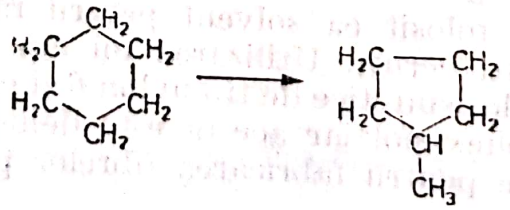
Hidrogenarea benzenului. Procesul de hidrogenare a benzenului poate fi condus fie în fază lichidă, fie în fază de vapori pe catalizatori metalici



(8.38)

Se urmărește o hidrogenare completă a benzenului la ciclohexan (conversie 100%), întrucît temperaturile de fierbere și de topire ale benzenului și ciclohexanului fiind apropiate, separarea lor este dificilă. Ea se poate realiza printr-o metodă de distilare extractivă în care o parte din extract (circa 10% vol.) este vaporizat la presiune scăzută, vaporii fiind supuși apoi unei operații de distilare [2].

Din motive termodinamice, temperatura de reacție trebuie să fie mai mică de 220°C, întrucît la temperaturi mai ridicate în compoziția de echilibru apare benzen în cantități sporite. De asemenea, la temperaturi ridicate au loc reacții secundare, ca de exemplu izomerizarea ciclohexanului în metilciclopentan după reacția:



Presiunea de lucru este determinată, din considerente economice, de presiunea hidrogenului proaspăt. La o presiune mai ridicată decît cea a hidrogenului proaspăt este necesară comprimarea acestuia pînă la presiunea sistemului. La presiuni mai scăzute se pierde energie prin destinderea hidrogenului proaspăt. În general o presiune de 20—22 ata este de preferat. Pentru a menține o presiune parțială ridicată a hidrogenului, concentrația hidrogenului recirculat trebuie să fie de minim 50% mol.

Reacția de hidrogenare a benzenului este puternic exotermă (ΔH_{500} = = −216,37 kJ/mol). Din această cauză o problemă importantă în realizarea sistemului de reacție este preluarea căldurii. Se utilizează drept catalizatori Pt sau Pd pe suport de alumină sau Ni pe kieselgur. Catalizatorii utilizați sînt foarte sensibili la otrăvirea cu sulf. Conținutul de compuși cu sulf în benzen trebuie limitat sub 0,1 ppm. Totuși, pentru siguranță, se prevede o hidrogenare prealabilă a amestecului de alimentare în condiții blînde, pe catalizatori rezistenți la acțiunea sulfului (de exemplu catalizatori de Cu—Mg) și transformarea compușilor cu sulf în hidrogen sulfurat. Pentru purificarea de H_2S, CO și CO_2, benzenul și gazele bogate în hidrogen se trec peste hidroxid de sodiu solid [3]. La temperaturi peste 27°C și presiuni ridicate (pînă la 100 at) poate fi hidrogenat chiar benzen cu conținut de sulf pe catalizator Pd pe oxid de aluminiu (4,5% Pd) [4].

Calitatea ciclohexanului obținut depinde de impuritățile din benzen și anume conținutul de *n*-heptan, metilciclohexan și toluen. Primele 2 impurități nu sînt convertite în reacția de hidrogenare a benzenului, iar ultima este hidrogenată la metilciclohexan. La oxidarea mai departe a ciclohexanului la ciclohexanonă, *n*-hepteanul și metilciclohexanul sînt oxidate la heptanonă-*2*, care are punct de fierbere apropiat de al ciclohexanonei, ceea ce face ca separarea să fie anevoioasă. Heptanona-*2* în stadiile de oximare și regrupare se transformă în amide ale acizilor, fapt care înrăutățește calitatea caprolactemei. De aceea, conținutul de impurități în benzen trebuie limitat la 100 ppm *n*-heptan și respectiv 500 ppm toluen și metilciclohexan.

În primele procedee benzenul era hidrogenat în fază lichidă pe catalizator de Pt cu adaos de cantități mici de săruri de Li pe suport de alumină la temperaturi de circa 200°C și presiunea de 35 at. Preluarea căldurii se făcea prin recircularea hidrogenului și a ciclohexanului. Se utilizau mai multe reactoare în serie (3 la 4) cu răcire intermediară între trepte pentru a reduce cantitatea de reciclu. În procedeele noi, hidrogenarea se face în fază gazoasă pe catalizator în strat fix. Schema unei instalații tipice de hidrogenare în fază vapori este arătată în figura 8.16. Benzenul este preîncălzit și evaporat prin schimb de căldură cu efluentul de la reactor în prezența hidrogenului proaspăt și recirculat. Amestecul de benzen și hidrogen este încălzit în continuare cu abur și supus unei operații de desulfurare catalitică în vederea eliminării eventualilor compuși cu sulf, după care alimentează reactorul. Căldura de reacție este preluată de apă demineralizată prin generare de abur. În acest fel se evită reactorul în serie cu răcire intermediară. După schimbul de căldură cu fluxul de alimentare, efluentul—răcit în continuare — este separat în 2 faze. Faza gazoasă bogată în hidrogen este recirculată cu ajutorul unui compresor, iar faza lichidă este destinsă la o presiune aproape de cea atmosferică și purificată de fracția heptanică și de gazele dizolvate.

Scanned with OKEN Scanner

Există mai multe tehnologii de hidrogenare a benzenului la ciclohexan și anume: *Sinclair* (HA-84), *U.O.P.* (*Hydrar*), *British Petroleum*, *Institut Francais du Petrole*, *Lummus* (*Aerosat*), *Toray* (*Hytoray*), *Arco* [5].

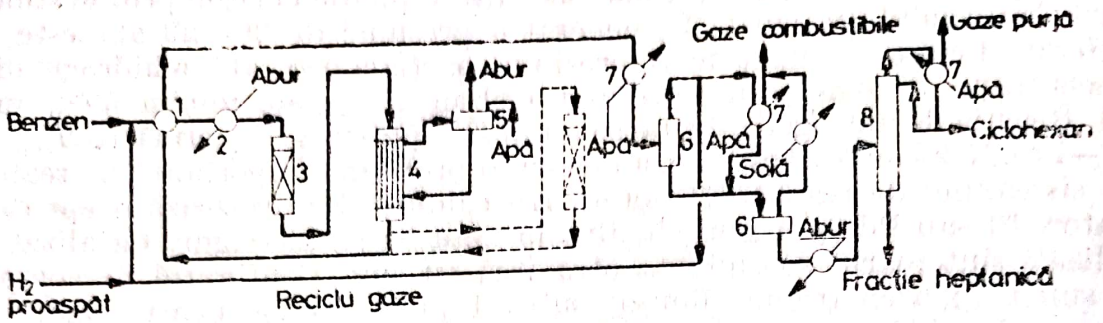


Fig. 8.16. Instalația de hidrogenare a benzenului în fază vapori:
1 — evaporator benzen; *2* — supraîncălzitor; *3* — reactor desulfurare; *4* — reactor hidrogenare; *5* — generator de abur; *6* — separator de faze; *7* — condensator; *8* — coloană purificare ciclohexan.

În tehnologia *Sinclair* [6] hidrogenarea se face pe un catalizator din metale nobile. Căldura de reacție servește pentru generare de abur. Se obțin randamente în ciclohexan de 99% și purități de 99,9%, restul de 0,01% fiind *n*-heptan și benzen (5 ppm). Consumul de hidrogen este de 912 Nm^3/t benzen. Schema nu diferă mult de cea arătată în figura 8.16.

Tehnologia *British Petroleum* utilizează catalizatori de Ni [7]. Întrucît Ni este foarte sensibil la compuși cu sulf, amestecul de reacție este desulfurat într-un reactor preliminar la temperaturi scăzute. Hidrogenarea la ciclohexan are loc în 2 reactoare. Între cele 2 reactoare se extrage ciclo-

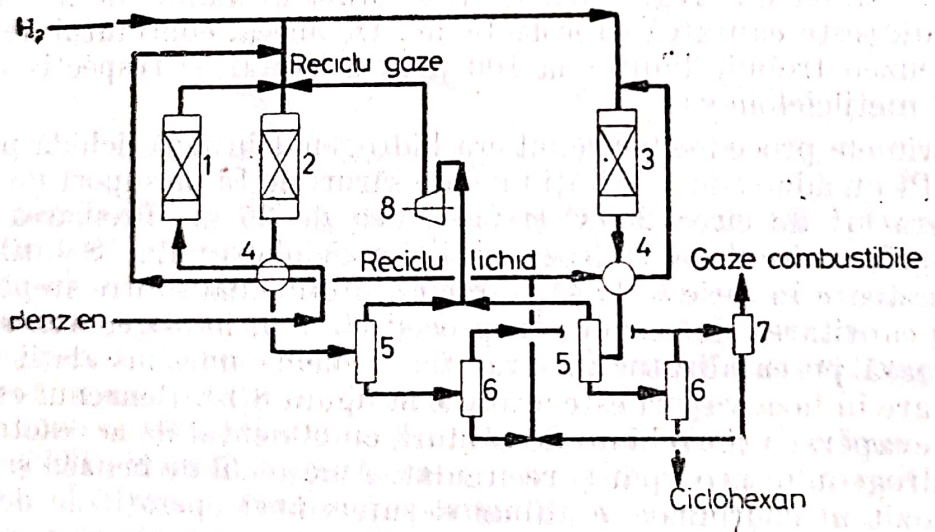


Fig. 8.17. Tehnologia *British Petroleum* de hidrogenare a benzenului:
1 — reactor preliminar; *2* — reactor principal; — reactor final; *4* — schimbălor de căldură; *5* — separator faze presiune înaltă; *6* — separator faze presiune joasă; *7* — separator picături; *8* — compresor gaz reciclu.

hexan, care se recirculă parțial la primul reactor în vederea controlării temperaturii. Raportul de recirculare reprezintă 2,8/1 pînă la 5,3/1 (în greutate). În reactorul primar se obține un produs cu 95% ciclohexan.

Scanned with OKEN Scanner

Se utilizează hidrogen de concentrație 95% mol. Temperatura este de 250°C. Separarea fazelor are loc în 2 trepte, la presiune înaltă și la presiune mică, după destindere. Faza gazoasă din separatorul de joasă presiune este utilizat drept combustibil. Produsul lichid este recirculat în parte în reactorul primar, iar restul intră în reactorul final unde hidrogenarea se face la 220°C și 10 at. presiune parțială a hidrogenului. Se obține ciclohexan cu puritate de 99,9%, impuritățile fiind izomeri ai ciclohexanului și 10 ppm benzen și toluen. O schemă a acestei tehnologii este arătată în figura 8.17.

Tehnologia *I.F.P.* folosește Ni-Raney drept catalizator de hidrogenare [8]. Conform schemei din figura 8.18, benzenul și gazul bogat în

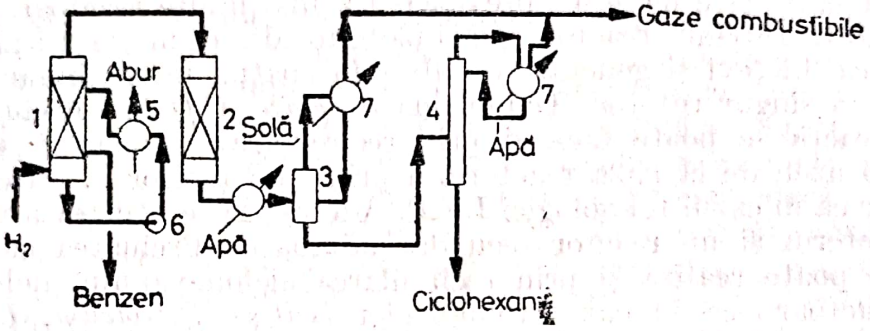


Fig. 8.18. Tehnologia *I.F.P.* de hidrogenare a benzenului:
1 — reactor de hidrogenare primar; *2* — reactor de hidrogenare secundar; *3* — separator de faze; *4* — coloană stabilizare; *5* — generator de abur; *6* — pompă recirculare; *7* — condensator.

hidrogen se introduc la temperatura mediului ambiant în partea inferioară a reactorului. Reacția are loc în fază lichidă într-o suspensie de nichel fin divizat în amestec ciclohexan-benzen la 180—190°C și 50 at. Suspensia de la partea inferioară a reactorului se extrage cu pompa, cedează căldură într-un schimbător de căldură în care se generează abur de joasă presiune și se recirculă în partea superioară a reactorului. Produsul de reacție este hidrogenat într-un reactor suplimentar la 185—215°C pe catalizator Ni pe oxid de aluminiu (20% Ni). Efluentul, după răcire, este separat la presiune înaltă în cele 2 faze. Ciclohexanul lichid este stabilizat într-o coloană în vederea îndepărtării gazelor și se obține cu o puritate mai mare de 99,9% la baza coloanei. Hidrogenul nu se recirculă. Faza gazoasă se utilizează drept combustibil. Catalizatorul utilizat în reactorul principal nu este regenerabil și se schimbă la circa 1 an. Se utilizează benzen de puritate 99,5% și gaz bogat în H_2 cu concentrație 65—75% cu pînă la 0,5 mg/Nm³ H_2S. Se obține 20—25 t. ciclohexan pe kg de catalizator.

Acest procèdeu este utilizat în peste 10 instalații cu o capacitate totală de circa 600 000 t/an.

Tehnologia *Toray* utilizează hidrogenarea în fază vapori. Catalizatorul utilizat este rezistent la otrăvuri, în special compuși cu sulf și nu se obțin reacții secundare [9]. Gazele bogate în H_2 se recirculă. Concentrația hidrogenului în gazul rezidual poate fi redusă la mai puțin de 10% mol. Consumul de hidrogen este de 968 Nm³/t de ciclohexan. O instalație cu capacitate de 150.000 t/an este în funcțiune la *Kawasaki* (Japonia) [10].

Scanned with OKEN Scanner

8.5.2. Privire critică asupra tehnologiilor utilizate

Tehnologiile de hidrogenare a benzenului diferă între ele în special prin faza în care are loc reacţia, numărul de reactoare, modul de preluare a căldurii de reacţie şi tipul de catalizator.

În majoritatea tehnologiilor se lucrează în fază vapori, benzenul fiind evaporat pe seama căldurii efluentului de la reacţie cu ajutorul gazelor bogate în hidrogen cu care se amestecă. Doar în tehnologia *I.F.P.* se lucrează în fază lichidă.

Numărul de reactoare utilizat este funcţie de modul de preluare a căldurii de reacţie şi de tipul reactorului. Dacă se lucrează cu reactoare de tip adiabatic este necesară prevederea a mai multe reactoare cu răcire intermediară. Într-un reactor quasi-izoterm de tipul multitubular cu catalizatorul în ţevi şi generare de abur în spaţiul intertubular se poate opera cu un singur reactor (Tehnologia *Sinclair. U.O.P.*). Preluarea căldurii de reacţie se poate face şi prin recircularea suspensiei de catalizator în benzen de la baza reactorului printr-un răcitor în care se generează abur ca în cazul tehnologiei I.F.P. Adesea ori se utilizează un reactor primar izoterm şi un reactor secundar adiabatic. Preluarea căldurii de reacţie se poate realiza şi prin recircularea ciclohexanului lichid dintre cele 2 reactoare ca în cazul tehnologiei *British Petroleum*, *U.O.P.* sau *Lummus*. În unele cazuri se utilizează mai multe reactoare cu catalizator de Ni dezactivat în primul reactor [11] sau cu injecţia unei părţi din benzen între straturile de catalizator [12].

Tipul catalizatorului diferă de la o tehnologie la alta. În general se obţin rezultate asemănătoare privind randamentul şi puritatea produsului. În tabelul 8.9. se prezintă o comparaţie a cîtorva tehnologii privind consu-

Tabelul 8.9. **Investiţii şi consumuri comparative la hidrogenarea benzenului**

Tehnologia	*Sinclair*	*B.P.*	*I.F.P.*	*Toray*
Investiţii [%]	100	112	95	103
Consumuri pe tona de ciclohexan :				
— Abur [t]	—	0,11 (i,p)	0,1 (m. p.)	0,51 (m. şi j.p)
— Energie electrică [kwh]	43,5	26,7	15,2	80
— Apă de răcire [m³]	20	59	68	8
— Hidrogen [Nm³]	975	—	930	970
Produse pe tona de ciclohexan :				
— Abur j.p. [t]	0,58	—	0,84	0,94
— Gaz combustibil [GJ]	100	—	—	—

murile şi costul investiţiei. Tehnologia *I.F.P.* conduce la costuri conveanbile datorită cantităţii de abur de joasă presiune recuperat şi preţului căzut al catalizatorului. Ea are avantajul că poate utiliza hidrogen de concentraţie scăzută.

Scanned with OKEN Scanner

8.5.3. Separare din fracţii petroliere

Ciclohexanul se găseşte în majoritatea ţiţeiurilor în proporţie de 0,5—1%. El se concentrează în benzinele de distilare primară cu interval de fierbere 40—117°C din ţiţeiurile naftenice, unde concentraţia sa variază între 7 şi 12% vol. În fracţiile largi de benzină de distilaţie primară cu interval de fierbere 40—180°C, conţinutul de ciclohexan este între 1,8 şi 2,5% vol. [13].

Faptul că fracţia C_6 conţine mai multe hidrocarburi cu puncte de fierbere în acelaşi domeniu (benzen, *i*- şi *n*-hexan, metilciclopentan) face ca separarea ciclohexanului să fie dificilă. Se separă din gazolină o fracţie C_6 ce conţine 10—14% ciclohexan, care este apoi fracţionată într-o coloană de mare eficacitate obţinîndu-se ciclohexan de concentraţie 85% [4]. Obţinerea unei concentraţii mai mari este îngreunată de prezenţa în ciclohexanul brut a unor impurităţi ca dimetilpentan cu punct de fierbere foarte apropiat de cel al ciclohexanului (80,5°C faţă de 80,7°C). O concentraţie mai ridicată se poate obţine prin distilarea extractivă sau azeotropă. Pentru separarea benzenului prin distilare extractivă se utilizează ca solvent alcool tetrahidrofurfurilic [15] sau esteri ai acizilor: ftalic, fosforic, sau carbonic [16]. Separarea hidrocarburilor saturate se poate face prin distilare extractivă cu triclorură de fosfor sau ciclohexanol ca solvent. Pentru separarea ciclohexanului de hidrocarburile saturate care-l însoţesc se poate utiliza şi metoda extracţiei lichid-lichid cu aduct de eter şi halogenură de aluminiu.

Separarea benzenului se poate efectua şi prin formarea unui complex cu tetra — (*4*-metil piridin-)Ni (II) rodanură. De asemenea, aromatele pot fi separate prin extracţie cu piperazină di-N-substituită. Recent s-a propus o separare a ciclohexanului din fracţie C_6 prin adsorbţie pe site moleculare de o anumită dimensiune a porilor. *Esso* propune site moleculare de tip Litiu cu pori de 0,65—1,5 n m diametru. În general, sitele moleculare se utilizează însă pentru purificarea ciclohexanului. Astfel, cu zeolit cristalin cu 0,7—1,2 n m raza porilor se pot elimina din ciclohexan hidrocarburi saturate. Cu zeoliţi A şi X se poate purifica ciclohexanul de benzen (pînă la ppm benzen rezidual).

Pentru a obţine ciclohexan de înaltă puritate, în unele tehnici, ciclohexanul brut este reformat pe catalizator de Pt pe alumină la benzen, care după separare este hidrogenat din nou la ciclohexan [17]. Conform unei alte tehnici, ciclohexanul este mai întîi izomerizat la metilciclopentan. Acesta se separă relativ uşor în stare pură, fiind apoi izomerizat din nou la ciclohexan pur pe catalizator de metale nobile. Pentru izomerizarea metilciclopentanului la ciclohexan se poate utiliza un catalizator mult mai ieftin, ca Al_2Cl_6 în prezenţă de HCl [18].

În figura 8.19. se prezintă o schemă de separare a ciclohexanului din fracţia C_6 combinînd cele 2 tehnici. Fracţia C_6 selectată este mai întîi fracţionată pentru a separa metilciclopentanul. Concentratul de ciclohexan este apoi supus reformării catalitice fiind transformat în benzen şi metilciclopentan. Din reformat se îndepărtează în prima coloană de fracţionare pentanul şi mai uşoare, iar în coloana a doua dimetilpentanul. Fluxul de la vîrful coloanei a doua care conţine circa 90% metilciclopentan şi 10% benzen se amestecă cu metilciclopentanul de la prima coloană

Scanned with OKEN Scanner

de fracționare și este supus hidrogenării pentru a converti benzenul în ciclohexan. Efluentul de la hidrogenare ce conține metilciclopentan este izomerizat pe catalizator clorură de aluminiu la ciclohexan. Prin fracțio-

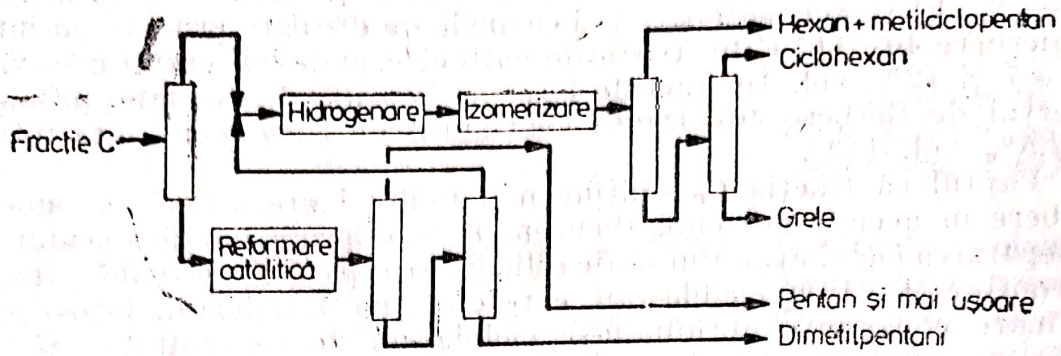


Fig. 8.19. Schema de separare a ciclohexanului din fracții petroliere.

darea efluentului de la izomerizare în două coloane se obține ciclohexan ne 98%, hidrocarburile saturate și metilciclopentanul separîndu-se în prima coloană.

8.5.4. Catalizatori de hidrogenare

Nu este posibil a se determina activitatea catalizatorului și modul optim de preparare decît în urma unui număr mare de cercetări experimentale. Drept catalizatori de hidrogenare a ciclohexanului se utilizează în special metale din grupa 8-a (Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt). Activitatea și specificitatea catalizatorului poate fi considerabil mărită prin adăugarea unor substanțe numite promotori cum sînt de exemplu oxizii de aluminiu, toriu sau potasiu. De asemenea, amestecul de două metale poate fi uneori mai activ decît fiecare metal luat în parte [19]. Astfel cromul adăugat la Ni îi mărește activitatea catalitică.

Spre deosebire de reacțiile de cataliză omogenă, unde viteza reacțiilor este proporțională cu cantitatea de catalizator, în reacțiile de cataliză eterogenă, cum este hidrogenarea benzenului, viteza de reacție depinde în mare măsură de starea de divizare (suprafața activă) a catalizatorului. În cazul catalizatorilor metalici, de exemplu particulele dispersate au dimensiuni între 10^{-6} și 10^{-7} cm.

Dată fiind relația dintre activitate și gradul de dispersie, modul de preparare a catalizatorului influențează mult activitatea acestuia. Pentru a obține un grad fin de dispersie nu este suficient să se macine și să se pulverizeze catalizatorul pe suport. El trebuie preparat prin metode chimice sau fizice, prin calcinare, precipitare din aliaje sau prin una din metodele fizice de preparare a dispersiilor coloidale. Catalizatorii metalici se prepară prin reducerea oxizilor respectivi cu hidrogen la temperaturi specifice fiecărui oxid. Astfel, oxidul de Ni se reduce la 350°C, oxidul de cobalt la 400°C, iar oxidul de Cr la 500°C.

Prepararea catalizatorilor metalici din aliaje a căpătat o mare extindere [20]. Astfel prin tratarea unui aliaj nichel-aluminiu (raport 1/2) cu

Scanned with OKEN Scanner

o soluţie de hidroxid de sodiu 20%, se dizolvă aluminiul şi rămîne un schelet buretos de nichel, foarte activ. Acest tip de catalizator este utilizat în tehnologia *I.F.P.*

Catalizatorii se depun pe un suport care poate fi: Al_2O_3, kieselgur, silice-alumină. Acesta are funcţiunea de a mări dispersia şi rezistenţa mecanică. Catalizatorul poate fi utilizat în strat fix sau sub forma unei pulberi în suspensie, circulînd împreună cu materia primă supusă hidrogenării, ca în cazul tehnologiei *I.F.P.*

Activitatea catalizatorilor poate fi mult diminuată sau chiar anulată de prezenţa unor cantităţi mici de „otrăviri", în special compuşi cu sulf (H_2S, sulfură de carbon, mercaptani, tiofeni). Compuşii cu sulf sînt chemosorbiţi pe suprafaţa catalizatorului, otrăvindu-l în mod ireversibil. În special tiofenul reprezintă o otravă puternică, acţiunea lui de otrăvire fiind de 5 ori mai mare decît a H_2S sau a sulfurii de carbon (calculată la sulf). Prin otrăvirea catalizatorului se micşorează gradul de transformare a benzenului. Sensibilitatea catalizatorului faţă de otrăvuri variază mult cu natura catalizatorului, cu modul de preparare şi cu temperatura de lucru. Cei mai sensibili la otrăvuri sînt catalizatorii care au capacitatea de adsorbţie cea mai ridicată, cum sînt platina şi paladiu. Astfel, catalizatorii cu platină devin inactivi la concentraţii de H_2S de 1/10 000. În reactoarele cu strat fix utilizate la hidrogenarea benzenului, straturile superioare de catalizator sînt otrăvite primele, astfel încît reacţia se deplasează în straturile următoare.

8.5.5. Calculul bilanţului material

Se consideră o instalaţie de hidrogenare a benzenului la ciclohexan, în fază vapori, pe catalizator de Ni—Cr.

Ipoteze de calcul

a) Benzenul conţine 0,10—0,15% *n*-heptan şi metil-ciclohexan în cantităţi egale şi 0,5 ppm compuşi cu sulf.

b) Pierderi de ciclohexan în fracţia heptanică se consideră 0,06% din cantitatea produsă.

c) Hidrogenul are o concentraţie de 90% mol, restul fiind azot şi 1,5 ppm compuşi de sulf.

d) Amestecul de reacţie este mai întîi desulfurat pe catalizator de Cu—Mg. Conţinutul de sulf este redus pînă la 0,1 ppm.

e) Raportul molar hidrogen/benzen în alimentarea reactorului este de 5,5/1, iar raportul molar de gaze/benzen este de 8/1.

f) Procesul de hidrogenare are loc la presiunea de 20 ata, iar pierderea de presiune în sistemul de reacţie este de circa 2 at. Faza lichidă din separatorul de gaze este destinsă la 1,5—2,0 ata.

g) Purja de gaze după separarea fazei gazoase şi după destinderea fazei lichide se răceşte la 15°C în vederea recuperării ciclohexanului antrenat.

Procedura de calcul. Calculul bilanţului material se urmăreşte pe schema din figura 8.20 procedîndu-se după cum urmează:

1. Admiţînd o pierdere de ciclohexan cu gazele de purjă, cantitate ce trebuie verificată în calculele ulterioare şi ţinînd seama de pierderea de

Scanned with OKEN Scanner

ciclohexan în fracţia heptanică admisă la pct. b) se determină cantitatea de ciclohexan ce trebuie produsă.

2. Considerînd reacţia completă, se calculează stoichiometric cantitatea de benzen şi de hidrogen consumat pentru producerea ciclohexanului. Se presupune o pierdere de hidrogen în purja de gaze, cantitate ce trebuie verificată.

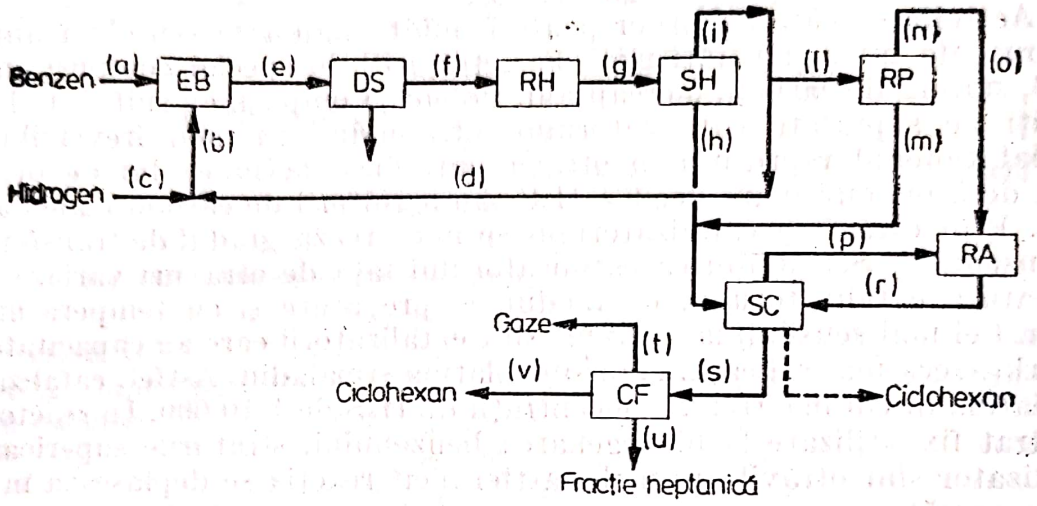


Fig. 8.20. Schema pentru calculul bilanţului material :

EB — evaporare benzen ; *DS* — desulfurare ; *RH* — reactor hidrogenare ; *SH* — separare hidrogen ; *RP* — răcire purjă ; *SC* — stocare ciclohexan brut ; *RA* — răcire aerisire ; *CF* — coloană fracţionare ; *a...v* — fluxuri tehnologice.

Ţinînd seama de concentraţia hidrogenului admisă la pct. c), se determină cantitatea de hidrogen necesară şi cantitatea de azot introdusă cu hidrogenul proaspăt.

3. Admiţînd un raport molar hidrogen/benzen în alimentarea reactorului conform ipotezei d), se determină cantitatea de hidrogen în efluent la ieşirea din reactor şi cea recirculată la reacţie după separarea fazelor.

4. Se calculează cantitatea de azot şi hidrogen care se dizolvă în faza lichidă din separator în condiţiile ipotezei f), precum şi cantitatea de azot ce se recirculă, ţinînd seama de raportul molar gaz/benzen admis la pct. e).

În funcţie de raportul de recirculare faţă de purjă calculat pentru azot, se determină cantitatea de hidrogen care se purjează. Calculul este iterativ. În cazul în care purja de hidrogen diferă de cea admisă la pct. 2, calculul se reia cu o altă valoare pentru pierderile de hidrogen.

5. Reacţia de hidrogenare avînd loc în fază vapori, întreaga cantitate de benzen trebuie evaporată folosind în acest scop gazele cu hidrogen drept antrenant. Temperatura din evaporator se determină prin încercări succesive, astfel încît gazele cu hidrogen să antreneze în fază vapori întreaga cantitate de benzen proaspăt.

6. Se calculează cantitatea de ciclohexan antrenată cu gazele din separator, precum şi cea antrenată cu purja de gaze. Prin diferenţă se determină cantitatea de ciclohexan în gazul recirculat. În acest fel se poate afla cantitatea de ciclohexan în efluentul de la reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a determina cantitatea de ciclohexan ce se recuperează din purja de gaze și din gazele ce rezultă după destinderea fazei lichide din separator, se calculează ciclohexanul antrenat cu gazele la temperatura de 150°C conform ipotezei g) și la presiunea de 18 ata, respectiv 1,8 ata conform ipotezei f).

7. Se însumează pierderile de ciclohexan în purja de gaze recirculate și în gazele de la destinderea lichidului după răcirea la 15°C și se compară cu cea presupusă la pct. 1. La diferențe mari, calculul se reia cu o altă valoare pentru pierderi.

8. La fracționarea ciclohexanului produs se determină cantitatea de fracție heptanică din baza coloanei conform ipotezei b) și cantitatea de ciclohexan pur produsă.

Exemplu de calcul. Se ia ca bază de calcul o cantitate de ciclohexan de Admițînd pierderi de ciclohexan :

	kg
	= 100,00
— cu purja de gaze (~ 0,45%, urmînd a se verifica)	= 0,45
— cu fracția heptanică la distilare (~ 0,06%)	= 0,06
Cantitatea de ciclohexan ce trebuie produsă	= 100,81

A. HIDROGENARE BENZEN

a) Benzen

Considerînd transformarea benzenului totală, cantitatea de benzen consumată este :

$$100,51.\ 78,11/84,16 = 93,30 \text{ kg}$$

La o puritate a benzenului de 99,98% (restul fiind cîte 0,06% *n*-heptan și metilciclohexan și 0,5 ppm sulf), cantitatea de benzen necesară este :

$$93,30/0,9988 = 93,41 \text{ kg}$$

b) Hidrogen, azot

	kg
Cantitatea de hidrogen consumată în reacția de hidrogenare a benzenului (3 mol H_2 la 1 mol B) 93,30. 6/78	= 7,20
Pierderile de hidrogen în purja de gaze (se va verifica)	= 0,88
Total hidrogen proaspăt necesar	= 8,08
respectiv kmol	= 4,04

Admițînd 90% mol concentrația hidrogenului (restul fiind azot) și un conținut de sulf

$$4,04.\ 100/90 = 4,49 \text{ kmol}$$

Cantitatea de azot conținută : 4,49 — 4,04 = 0,45 kmol (12,60 kg)

La un raport molar hidrogen/benzen în alimentarea reactorului de 5,51, cantitatea de hidrogen la intrare este :

$$93,30/78,11.\ 5,5 = 6,57 \text{ kmol, respectiv } 13,14 \text{ kg}$$

Hidrogen în efluentul de la reactor : 13,14 — 7,20 = 5,94 kg (2,97 kmol)

Hidrogen în exces, care se recirculă la reacție :

$$13,14 - 8,08 = 5,06 \text{ (2,53 kmol)}$$

Întreaga cantitate de azot introdusă, respectiv 12,60 kg trebuie purjată.

Scanned with OKEN Scanner

În faza lichidă din vasul separator, la presiunea de 20 atm. și 35°C se dizolvă 0,35 g.azot/ /100 g. lichid, respectiv :

$$0,35.\ 99,57/100 = 0,35 \text{ kg}$$

Azot ce pleacă cu faza gazoasă : 12,60 — 0,35 = 12,25 kg

Cantitatea de hidrogen dizolvată în faza lichidă din vasul separator în condițiile de mai sus, admițînd că solubilitatea hidrogenului este de 2 ori mai mică și ținînd seama de raportul hidrogen/azot la intrare în separator :

$$0,35.\ 5,94/83,59.\ 1/2 = 0,01 \text{ kg}$$

Cantitatea de azot ce se recirculă se alege astfel încît raportul molar/gaz/benzen la intrare în evaporatorul de benzen să fie ~ 8/1.

	kmol
— Benzen 93,30/78	= 1 ,196
— Gaze 1,196. 8	= 9,56 din care :
.hidrogen	= 6,57
.azot (diferența)	= 2,99 respectiv 83,72 kg
Cantitatea de azot ce se recirculă	= 83,72 — 12,60 : 71,12 kg

Raportul de recirculare față de purjă este în acest caz :

$$71,12/12,25 = 5,8/1$$

La acest raport de recirculare cantitatea de hidrogen care pleacă cu purja de gaze este :

$$5,06/5,8 = 0,87 \text{ kg}$$

Total pierderi de hidrogen : 0,87 + 0,01 = 0,88 kg. Se verifică astfel ipoteza făcută, deci calculul nu se reia.

Temperatura în evaporatorul de benzen pentru a antrena în faza de vapori întreaga cantitate de benzen proaspăt se determină prin încercări succesive. Astfel, la temperatura de 125°C și 20 ata, cantitatea de benzen antrenată cu gazele este :

$$9,56.\ 2,23.\ 78/(20 - 2,22) = 93,57 \text{ kg}$$

unde : 2,23 — presiunea de vapori a benzenului la 125°C, ata
20 — presiunea sistemului, ata

Deși rezultă că la 125°C întreaga cantitate de benzen este antrenată în fază de vapori, pentru siguranță se admite temperatura de 150°C.

c) Ciclohexan

Cantitatea de gaze la ieșirea din separatorul de faze

	kg	kmol
— Hidrogen : 5,94 — 0,01 =	5,93	2,96
— Azot : 83,72 — 0,35 =	83,37	2,98
Total =	89,30	5,94

Ciclohexan antrenat de gazele din separator la 35°C și 18 ata

$$5,94.\ 0,223.\ 84/(18 - 0,223) = 6,25 \text{ kg}$$

unde : 0,223 — presiune de vapori a ciclohexanului la 35°C, ata

Purga de gaze conține :

	kg	kmol
— Hidrogen :	0,87	0,43
— Azot :	12,25	0,44
Total	13,12	0,87

Scanned with OKEN Scanner

Ciclohexan antrenat cu purja de gaze :

$$0,87/5,94.\ 6,25 = 0,94 \text{ kg}$$

Ciclohexan în gazele recirculate : $6,25 - 0,94 = 5,31$ kg

Cantitatea de ciclohexan în efluentul de la reactor :

$$100,51 + 5,31 = 105,82 \text{ kg}$$

Ciclohexan antrenat cu purja de gaze după răcire la 15°C :

$$0,87.\ 0,09.\ 84/(18 - 0,09) = 0,37 \text{ kg}$$

unde : 0,09 — presiunea de vapori a ciclohexanului la 15°C, ata.

Ciclohexan recuperat din gazele de purjă (m) :

$$0,94 - 0,37 = 0,57 \text{ kg}$$

Ciclohexan lichid din vasul separator de faze :

$$105,82 - 6,25 = 99,57 \text{ kg}$$

La destinderea fazei lichide din separatorul de faze de la 18 ata la 1,8 ata, gazele ce se separă antrenează o cantitate de ciclohexan :

Cantitatea de gaze reprezintă gazele dizolvate, respectiv :

	kg	kmol
— Hidrogen :	0,01	0,005
— Azot : 0,35 — 0,03	0,32	0,012
Total	0,33	0,017

O cantitate de 0,03 g azot/100 g ciclohexan rămîne dizolvat, respectiv :

$$0,03.\ 99,57/100 = 0,03 \text{ kg}$$

Ciclohexan antrenat cu gazele după destinderea lui la 1,8 ata

$$0,017.\ 0,223.\ 84\ /(1,8 - 0,223) = 0,21 \text{ kg}$$

unde : 0,223 — presiunea de vapori a ciclohexanului la 35°C, ata

Ciclohexan antrenat cu gazele după răcire la 15°C

$$0,017.\ 0,09.\ 84\ /(1,8 - 0,09) = 0,08 \text{ kg}$$

unde : 0,09 — presiinea de vapori a ciclohexanului la 15°C, ata

Ciclohexan recuperat : $0,21 - 0,08 = 0,13$ kg

Pierderi de ciclohexan : $0,37 + 0,08 = 0,45$ kg. Se verifică astfel ipoteza făcută, deci calculul este corect.

d) n-Heptan, metil-cilochexan

Cantităţile conţinute în alimentarea cu benzen, respectiv 0,06 kg n-heptan şi 0,06 kg metil-ciclohexan rămîn netransformate în reactor şi ajung în fluxul de ciclohexan brut

e) Compuşi cu sulf

În reactorul de desulfurare a amestecului de reacţie conţinutul de compuşi cu sulf (0,5 ppm din benzen şi 1,5 ppm din hidrogen) este redus de 20 de ori, respectiv la 0,1 ppm.

f) Total

— Fluxul de hidrogen proaspăt (c) conţine :

$$8,08\ (H_2) + 12,60\ (N_2) + 1,5 \text{ ppm } (S) = 20,68 \text{ kfg}$$

— Flux de hidrogen recirculat (d) are compoziţia :

$$5,06\ (H_2) + 71,12\ (N_2) + 5,31\ (CH) = 81,49 \text{ kg}$$

— Alimentarea reactorului (fluxul *f*) conține :

$$93,30\ (B) + 0,06\ (n\text{—}H) + 0,06\ (m\text{-}CH) + 13,14\ (H_2) + 83,72\ (N_2) + 5,31\ (CH) = 195,60\ kg$$

— Efluentul de la reactor (fluxul *g*) conține :

$$105,82\ (CH) + 5,94\ (H_2) + 83,72\ (N_2) + 0,06)n\text{-}H) + 0,06\ (m\text{-}CH) = 195,60\ kg$$

— Purja de gaze din circuitul de gaze recirculate (fluxul *e*)

$$0,87\ (H_2) + 12,25\ (N_2) + 0,94\ (CH) = 14,06\ kg$$

— Purja de gaze după răcire la 15°C (fluxul *n*) conține :

$$0,87\ (H_2) + 12,25\ (N_2) + 0,37\ (CH) = 13,49\ kg$$

— Ciclohexan din vasul separator (fluxul *h*) :

$$99,58\ (CH) + 0,01\ (H_2) + 0,35\ (N_2) + 0,06\ (n\text{-}H) + 0,06\ (m\text{-}CH) = 100,05\ kg$$

— Gaze în vasul colector după destindere (fluxul *p*) ;

$$0,01\ (H_2) + 0,32\ (N_2) + 0,21\ (CH) = 0,54\ kg$$

— Gaze purjă după răcirea la 15°C (fluxul *o*) :

$$0,01\ (H_2) + 0,32\ (N_2) + 0,08\ (C\ H) = 0,41\ kg$$

— Total gazepurjă

$$0,88\ (H_2) + 12,57\ (N_2) + 0,45\ (CH) = 13,90\ kg$$

B. FRACȚIONARE

Alimentarea coloanei de purificare ciclohexan (fluxul *s*)

$$(99,57 + 0,57 - 0,08)\ (CH) + 0,06\ (n\text{-}H) + 0,06(m\text{-}CH) + 0,03\ (N_2) = 100,21\ kg$$

Admițînd că fracția heptanică conține 0,06% din ciclohexanul format, produsul din baza coloanei (fluxul *n*) reprezintă.

$$0,06\ (n\text{-}H) + 0,06\ (m\text{-}CH) + 0,06.\ 100,51/100\ (CH) = 0,18\ kg$$

Azotul dizolvat (fluxul *i*) reptetentînd 0,03 kg se purjează la condensarea produsului de vîrf :

Cantitatea de ciclohexan produsă (fluxul *v*) :

$$99,47 + 0,\ 7 - 0,08 - 0,06 = 100\ kg$$

8.5.6. Specificația produsului. Metode de analiză

În prezent se produce în mod curent ciclohexan cu o puritate mai mare de 99,8% gr. Conținutul de hidrocarburi saturate (hexan) este sub 0,1% gr, iar conținutul în benzen sub 0,03% (în general 5 ppm). Pentru determinarea hidrocarburilor pe care le conține ciclohexanul se utilizează

Scanned with OKEN Scanner

analiza gaz cromatografică [21]. Alte impurităţi prezente în ciclohexan şi metodele de determinare sînt date mai jos:

	Conţinut	*Metode de analiză*
— Clor total	< 1 ppm	Ardere după *Wickbold* şi titrare potenţiometrică cu $AgNO_3$.
— Sulf total	< 1 ppm	Ardere după *Wickbold* sau reducere cu Ni-Raney
— Azot bazid	< 1 ppm	Titrare acidometrică cu acid percloric
— Fenol	< 0,1 ppm	Fotometric ca compus diazo, prin cuplare cu fenol şi *p*-nitroanilină diazotată
— Rezidiu	< 10 ppm	—

Temperatura de cristalizare a ciclohexanului produs este > 6,2°C. Puritatea ciclohexanului se poate determina cu ajutorul temperaturii de cristalizare.

O estimare cantitativă a ciclohexanului în prezenţa benzenului şi hidrocarburilor saturate se poate face prin metoda de nitrare-dehidrogenare descrisă de *Berl* [22]. Amestecul este nitrat cu amestec nitrant, formîndu-se mononitroderivatul aromatic. Apoi amestecul iniţial de hidrocarburi este dehidrogenat pe catalizator de Pt şi nitrat din nou. Compuşii mononitroderivaţi ai benzenului originar şi benzenului format prin dehidrogenarea ciclohexanului se dizolvă în amestecul de acizi. Compuşii saturaţi rămîn neatacaţi şi nedizolvaţi. Această reacţie se poate face la scară micro.

8.5.7. Caracteristici fizice

Ciclohexanul este un lichid cu miros caracteristic petrolier. Principale caracteristici sînt [23]:

Temperatura de fierbere [°C]	=	80,738
Punct de congelare [°C]	=	6,554
Densitate la 20°C [g/cm³]	=	0,7785
Indice de refracţie, n_D^{20}	=	1,42623
Căldură de topire [kJ mol]	=	2,6787
Căldură de vaporizare la P_f [kJ/mol]	=	29,977
Căldură de ardere la 25°C [kJ/mol]	=	3922,45
Entalpie de formare (gaz) [kJ/mol]	=	−123,22
Entropie la 25°C [kJ mol, K]	=	298,435
Temperatura critică [°C]	=	280,3
Presiune critică [bar]	=	40,7
Densitate critică [g/cm³]	=	0,273
Viscozitate dinamică la 20°C [mPa/s]	=	0,977
Căldura specifică [J/mol, K la 300°K	=	107,098
800°K	=	279,51
Tensiune superficială [mN/m]	=	24,98
Constanta dielectrică la 20°C	=	2,021
Constantele *Antoine A, B, C*	=	6,84130; 1201, 531; 222, 647

Scanned with OKEN Scanner

Ciclohexanul este insolubil în apă, dar solubil în majoritatea solvenților organici. Formează azeotropi binari și ternari conform tabelelor 8.10 și 8.11. Formează și un azeotrop quaternar apă—etanol-benzen-ciclohexan cu compoziția (% gr): 7,1/17,4/21,5/54,0 și punct de fierbere 62,2°C. Se

Tabelul 8.10. **Azeotropi binari ai ciclohexanului**

Componența	*P* azeotrop [°C]	% gr. ciclohexan
Apă	69,5	91,6
2, 4-Dimetilpentan	80,2	48,6
Benzen	77,6	48,8
Etanol	64,8	68,7
Propanol	74,7	81,5
i-Propanol	69,4	68,7
Butanol	79,8	90,5
Alcool alilic	74,0	42,0
Acetat de metil	54,9	17,0
Acetat de etil	71,6	44,0
Acetat de vinil	67,4	37,9
Dicloretan	74,7	62,0
Tiofen	77,9	58,8

inflamează la —18°C. Formează cu aerul amestecuri explozive în limitele 1,2—8,3% vol. Temperatura de autoinflamare 260°C.

Tabelul 8.11. **Azeotropi ternari (C = Ciclohexan)**

Componenta A	Componenta B	% gr A	% gr B	% gr C	*P* azeotrop [°C]
Apă	Etanol	4,7	19,7	75,5	62,6
		7,0	17,0	76,0	62,1
Apă	Propanol				
Etanol	Benzen	30,4	10,8	58,8	63,0
Propanol	Benzen	18,0	28,0	54,0	73,7
n-Butanol	Benzen	4,0	48,0	48,0	77,4
i-Butanol	Benzen	8,0	42,0	50,0	76,7

8.5.8. Considerații toxicologice

Ca și alte hidrocarburi lichide, ciclohexanul acționează prin aplicare locală asupra pielii numai atunci cînd este împiedicat să se evapore. Inhalarea vaporilor de ciclohexan are un efect narcotic. Acțiunea biologică este însă mai slabă decît a compușilor saturați. Spre deosebire de benzen la inhalarea îndelungată de vapori de ciclohexan nu s-au observat dereglări ale compoziției sîngelui. Nu se cunosc intoxicări cronice. Concentrația admisă în mediul de lucru este de 300 ppm.

Scanned with OKEN Scanner

8.5.9. Derivați ai ciclohexanului

Ciclohexanul se utilizează ca solvent nepolar la polimerizarea olefinelor. S-a propus utilizarea sa pentru purificarea apelor reziduale prin îndepărtarea extractivă a fenolului [24]. Cea mai mare parte din ciclohexanul produs este utilizată pentru fabricarea ciclohexanonei și acidului adipic utilizate la producerea fibrelor poliamidice. Alte utilizări ale ciclohexanului rezultă din schema de valorificare din figura 8.21.

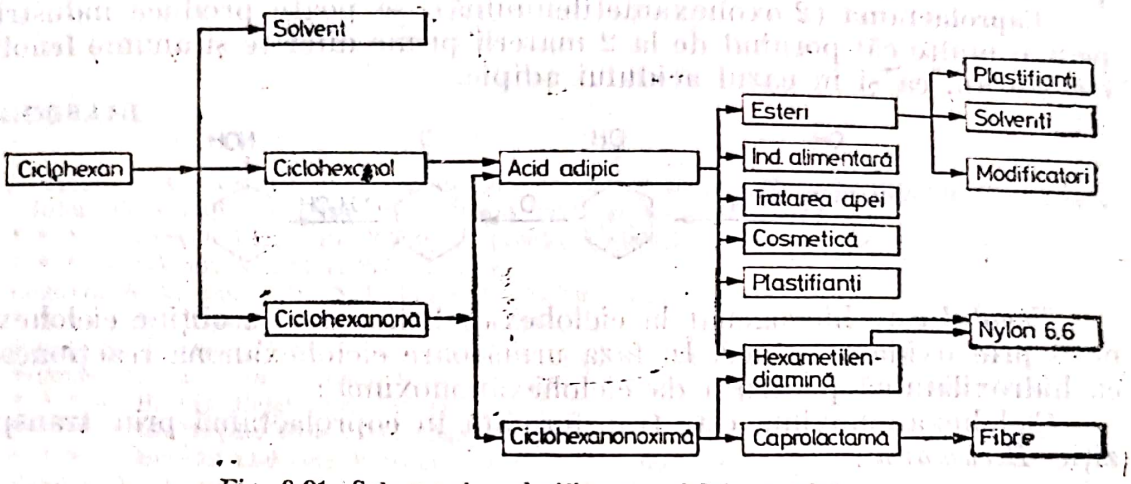


Fig. 8.21. Schema de valorificare a ciclohexanului.

Acid adipic, $HOOC-(CH_2)_4-COOH$, se poate produce pe două căi și anume din fenol și din ciclohexan. Fenolul este hidrogenat la ciclohexanol, iar ciclohexanul este oxidat cu aer la ciclohexanol și ciclohexanonă. Ciclohexanolul sau amestecul de ciclohexanol și ciclohexanonă poate fi oxidat la acid adipic utilizînd acid azotic [1], [2]. Întrucît pentru fabricarea fibrelor de nylon *6,6* ca și pentru alte scopuri, se cere acid adipic pur, acidul brut este dizolvat în apă, recristalizat și apoi uscat. Odată cu obținerea fenolului pe cale petrochimică din cumen, procedeul din fenol concurează din punct de vedere economic procedeul din ciclohexan.

Acidul adipic se folosește în industria alimentară alături de acizii citric și tartric. Avînd în vedere aroma și slaba sa aciditate se folosește pentru prepararea de puding-uri, jeleuri, gem-uri, bomboane răcoritoare. Se mai folosește în cosmetică, în tratarea apei, în produse lactate. Esterii acidului adipic (dibutiladipat, diciclohexiladipat) se utilizează ca plastifianți pentru policlorură de vinil și copolimeri, cauciuc sintetic, polistiren și derivați de celuloză.

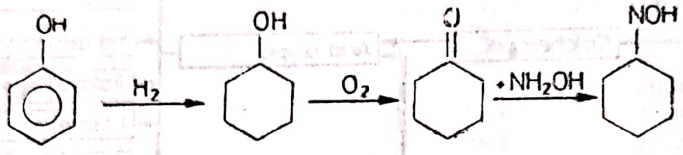
Prin condensarea acidului adipic cu hexametilendinamină se obține nylon *6,6* — prima fibră pur sintetică fabricată. Poliesterii acidului adipic cu etilenglicol, *1,4*-butandiol, dietilenglicol, propilenglicol, se utilizează împreună cu izocianați (toluilendiizocianat, *1,5*-naftalindiizocinat), pentru producerea de poliuretani. Acești elastomeri au o bună rezistență la ozon și solvenți nepolari, permeabilitate scăzută, rezistență mare la abraziune. Se folosesc pentru garnituri și furtune ce vin în contact cu benzina, ca adezivi, lacuri, fibre, acoperiri pentru hîrtie și pentru produse ce necesită rezistență la uzură și abrazive cum sînt anvelopele fără cameră. Spume

de poliuretani se obţin din poliesteri de acid adipic cu glicoli şi diizocianaţi. Amestecul de reacţie este spumat prin folosirea unui exces de diizocianat şi apă (care reacţionează formînd bioxid de carbon şi diamină).

Poliesterii acidului adipic sînt plastifianţi pentru răşini alchidice.

Hexametilendiamina, $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$, se foloseşte pentru producerea fibrei nylon *6,6* prin condensare cu acid adipic. Metoda convenţională de producere a hexametilendiaminei este din acid adipic şi amoniac. O altă cale de obţinere este cea din ciclohexanonoximă sau din adiponitril prin hidrogenare.

Caprolactama (2-oxohexametilenimină), se poate produce industrial pe mai multe căi pornind de la 2 materii prime diferite şi anume fenol şi ciclohexan, ca şi în cazul acidului adipic.



Fenolul este hidrogenat la ciclohexanol din care se obţine ciclohexanonă prin oxidare cu aer. În faza următoare ciclohexanona reacţionează cu hidroxilamină pentru a da ciclohexanonoximă :

Ciclohexanonoxima este transformată în coprolactamă prin transpoziţie *Beckmann* :

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C=NOH \rightarrow$$

$$\rightarrow HN-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C=O$$

Aceasta se realizează prin încălzirea oximei cu oleum în condiţii anhidre. Concentraţia oximei se menţine scăzută pentru că reacţia este exotermă, şi poate deveni violentă. Temperatura este de 100—120°C, iar timpul de contact 15—30 min. Amestecul de reacţie este răcit, diluat cu apă şi neutralizat cu amoniac. Coprolactama brută este separată prin extracţie în benzen şi purificată prin distilare în vid.

Procedeul din ciclohexan are trei variante şi anume :

— oxidarea cu aer la ciclohexanonă şi transformarea acesteia în oximă pe cale obişnuită ;

— nitrarea cu acid azotic la nitrociclohexan şi reducerea acestuia la oximă ; există o alternativă de transformare a nitrociclohexanului direct în caprolactamă utilizînd nitrit de sodiu şi sulfat de hidrazină.

— transformarea ciclohexanului direct în oximă sub acţiune fotochimică cu clorură de nitrozil (NOCl).

Această ultimă cale desvoltată în Japonia conduce la costurile cele mai scăzute [3]. În ultima instanţă însă, alegerea procedeului este funcţie de disponibilităţile de materii prime şi de costul acestora.

Caprolactama se foloseşte pentru obţinerea fibrelor. Industrial, polimerizarea caprolactamei se face continuu. O soluţie apoasă de caprolactamă, conţinînd iniţiator, alimentează reactorul format dintr-o ţeavă, unde este încălzită la 250—260°C. Polimerul obţinut este răcit brusc şi alimentează un extruder.

Scanned with OKEN Scanner

Ciclohexadienă se produce prin dehidrogenarea ciclohexanului. Într-un procedeu (*Phillips*), ciclohexanul este clorurat fotochimic la diclorciclohexan. Prin dehidroclorurarea acestuia se obţine, pe lîngă benzen şi ceva ciclohexan, un amestec de *1,3*-ciclohexadienă şi *1,4*-ciclohexadienă (5%) [23]. După procedeul I.F.P. monoclorciclohexanul obţinut prin clorurarea fotochimică a ciclohexanului este dehidroclorurat la ciclohexenă. Aceasta este oxidată cu aer la hidroperoxid, care este apoi redus la alcoolul respectiv. Prin deshidratare se obţine *1,3*-ciclohexadienă.

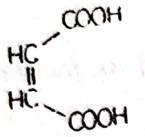
BIBLIOGRAFIE

1. Dauben, W. C., Pitzer, K. S., Newman, M. S. — *"Steric Effects in Organic Chemistry"*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1956, p. 13—15.
2. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 769 217 (1969), Union Carbide.
3. * * * — DT nr. 51 944 (1967), Degusa.
4. Lozovoi, A. V., ş.a. — In : Neftchimia, 11 (2), 1971, p. 172—178.
5. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1983, p. 161.
6. Field, S., Dalson, M. H. — In : Hydr. Proc., 46 (5), 1967, p. 169—174.
7. Winsor, J. ş.a. — In : Erdoel, Kohle, Erdgas Petrochem. 20 (4), 1967, p. 272—275.
8. * * * — Brevet Belgia nr. 742 941 (1964), I.F.P.
9. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1983, p. 89.
10. * * * — In : Oil and Gas Journal, vol. 67 (33), 1969, p. 80—82.
11. Pexidr, V., Pascek, J. — Brevet C.S.R. nr. 146 584 (1972).
12. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 531 536 (1969), U.O.P.
13. Sachanen, A. N. — *"Chemical Constituents of Petroleum"*, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1945, p. 192—194.
14. * * * — Inscriere Brevet Anglia nr, 19 020 (1961), General Gas.
15. * * * — Brevet U.S.S.S. nr. 189 815 (1967).
16. * * * — Înscriere Brevet Olanda nr. 6 710 797 (1966).
17. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3.301 919 (1964), 3 309 411 (1964) Philips Petr.
18. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 248 438 (1962), 3 249 642 (1963) Phillips Petr.
19. Vîntu, .V. — *„Tehnologie petrochimică"*, Ed. Didactică şi Pedag. 1961. *ă"*
20. Bogaslovski, M., M., Kasakova, S. — *„Catalizatori schelet în chimia organic,* Akademie Verlag, Leipzig, 1961.
21. Noebels, H. J., Wall, R. F., Brenner, N. — *"Gas Chromatography"*, Academie Press, Inc., New-York, 1961, p. 133—162.
22. Berl, E., Koerber, W. — In : Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 12, 1940, p. 175—176.
23. Ullman — *"Encyclopädie der technischen Chemie,"* Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., vol. 9, 1975, p. 680—681.
24. * * * — Brevet R.F.G. nr. 1642, 392 (1971).

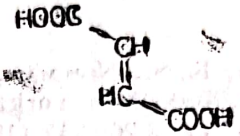
Scanned with OKEN Scanner

8.6. ANHIDRIDA MALEICĂ

Anhidrida maleică (dioxo-2, 5-dihidrofuran) are — spre deosebire de acidul maleic — o mare importanţă industrială. Acidul maleic, respectiv anhidrida maleică au fost preparate şi caracterizate pentru prima oară de *Pelouse*. Acesta le-a obţinut în 1834 prin încălzirea acidului malic. Anhidrida acidului maleic capătă însă o importanţă deosebită cînd *Weiss* şi *Down* au fabricat-o prin oxidarea benzenului. Izomerul trans al acidului maleic (cisbutendioic) este cunoscut sub denumirea de acid fumaric şi a fost izolat de *Winckler* în 1832 din *Fumari officinalis*. *Pelouse* l-a denumit acid paramaleic.



ac. maleic

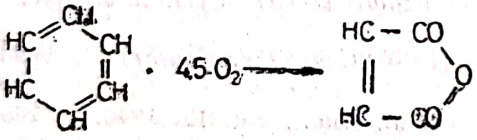


ac. fumaric

8.6.1. Procedee de fabricare

Practic orice compus organic cu 4 atomi de carbon în moleculă permite obţinerea cu anumite randamente a anhidridei maleice şi în special furfurolul, crotonaldehida şi olefinele [1]. Multă vreme singurul procedeu aplicat la scară industrială a fost cel de oxidare catalitică a benzenului. În prezent o importanţă tot mai mare capătă procedeele de oxidare a hidricarburilor C_4. Anhidrida maleică se obţine ca produs secundar la fabricarea anhidridei ftalice.

a) **Oxidarea benzenului.** Oxidarea benzenului cu aer pe catalizator de V_2O_5 conduce la anhidridă maleică conform reacţiei :



(8.40)

Se lucrează în fază de vapori, benzenul fiind dozat într-un flux de aer preîncălzit, astfel încît să se formeze un amestec omogen [2]. Raportul aer/benzen este astfel ales încît concentraţia benzenului să fie sub limita inferioară de explozie a amestecului. Gravimetric, raportul reprezintă 24/1—25/1, ceea ce corespunde unei concentraţii a benzenului de circa 1,5% mol. [3].

Ca reacţie secundară are loc în principal arderea benzenului la CO, CO_2 şi apă conform reacţiei :

$$C_6H_6 + 5{,}3\ O_2 \rightarrow 4{,}415\ CO + 1{,}585\ CO_2 + 3H_2O \qquad (8.41)$$

Se formează o cantitate apreciabilă de CO. Raportul molar CO_2/CO rezultat ca urmare a reacţiei principale de formare a anhidridei maleice şi

a reacţiilor de ardere este de 1,4/1. În afară de CO, CO_2 şi apă alte produse secundare includ acidul fumaric format în faza de recuperare a anhidridei maleice şi unele substanţe cu greutate moleculară mai mare ce se formează în fazele de reacţie şi purificare a anhidridei maleice. În general circa 65—70% din benzenul convertit se transformă în anhidridă maleică şi circa 25—30% se arde [4]. Benzenul nereacţionat reprezintă cca 5% şi poate fi recuperat din gazele reziduale, de exemplu prin adsorbţie pe cărbune activ.

Se utilizează catalizatori de V_2O_5 şi $Mo\,O_3$ pe suport [2] a căror viaţă este de 1—3 ani, funcţie de condiţiile de lucru din reactor (în special temperatura) şi de puritatea reactanţilor. Se lucrează la temperaturi de 350—380°C [5] şi la presiuni de 1,5—2,5 bar.

Reacţiile care au loc sînt puternic exoterme. Căldura de reacţie pentru distribuţia produselor de la reactor (ţinînd seama şi de reacţiile de ardere) este de circa 5100 kcal/kg. Ea este preluată cu o circulaţie de săruri topite. Într-un schimbător de căldură secundar, sărurile topite sînt răcite cu apă, generîndu-se abur de circa 25 at. Acesta este folosit în parte intern, pentru antrenarea turbinei compresorului de aer şi la refierbătoarele coloanelor de distilare, iar în parte se livrează în reţeaua uzinală.

Benzenul este vaporizat complet la intrarea în reactor prin schimb de căldură cu efluentul de la reacţie [6]. Deşi este de preferat o recuperare cît mai avansată a căldurii efluentului, acesta nu poate fi răcit sub 140°C, întrucît există pericolul atingerii punctului de rouă. Efluentul fierbinte din reactor cedează mai întîi căldură într-un răcitor cu apă în care se generează abur de înaltă presiune. Generatorul de abur este, în general, comun cu sistemul de recuperare a căldurii sărurilor topite. După schimbul de căldură cu amestecul de alimentare, gazele de reacţie intră într-un condensator parţial unde condenseză 40—60% din anhidrida maleică conţinută în efluent. Anhidrida maleică condensată este separată de faza gazoasă printr-un efect centrifugal. Întrucît punctul de congelare al anhidridei maleice este de 52,8°C, se foloseşte pentru răcirea finală o apă cu temperatura de circa 55°C, puţin peste temperatura de congelare. Faza gazoasă din separator care mai conţine restul de anhidridă maleică intră într-un turn de spălare cu apă unde anhidrida maleică este recuperată prin conversie în acid maleic. Se obţine o soluţie apoasă de acid maleic de 40—45% [7]. Această soluţie se foloseşte ca lichid de absorbţie în partea inferioară a turnului. Apa de completare este introdusă la partea superioară a turnului pentru purificarea finală a gazelor ce se trimit în atmosferă.

Deshidratarea acidului maleic, rezultat în turnul de spălare, la anhidridă maleică, cît şi purificarea anhidridei maleice se realizează, în general, într-o singură coloană cu funcţionare discontinuă. Pentru deshidratare se utilizează de regulă o fracţie de xileni ca agent de antrenare. După deshidratare, mai întîi se îndepărtează xilenul, apoi distilă „frunţile", care se recirculă la turnul de spălare cu apă şi în final distilă anhidrida maleică. Purificarea prin distilare a anhidridei maleice are loc sub vacuum de 300—150 mm Hg. Întreaga operaţie de deshidratare şi distilare durează 35—37 ore.

Scanned with OKEN Scanner

Anhidrida maleică purificată este transferată în secţia de pastilare prin conducte jachetate cu apă încălzită la 57—58°C. Pentru controlul temperaturii, are loc o circulaţie continuă a anhidridei maleice lichide (aproximativ de 10 ori debitul care se pastilează).

Schema simplificată a unei instalaţii de fabricare a anhidridei maleice prin oxidarea benzenului este prezentată în figura 8.22.

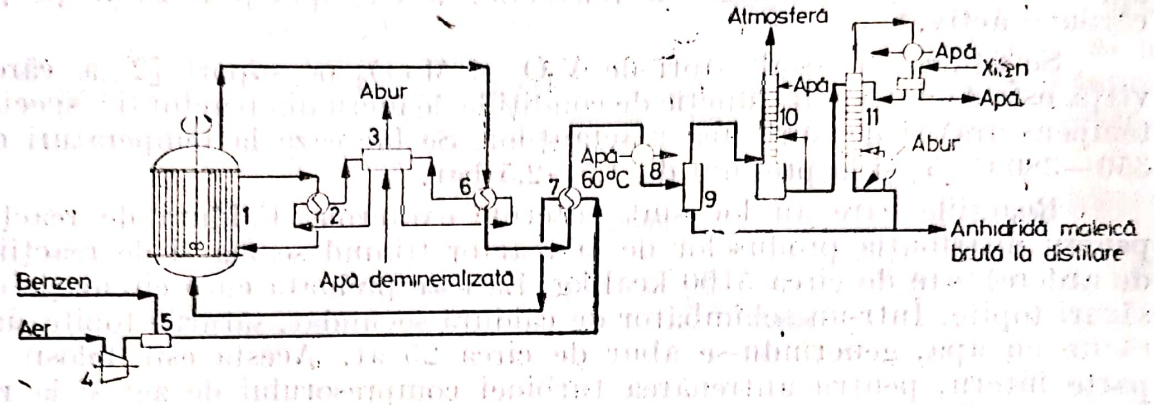


Fig. 8.22. Schema de fabricare a anhidridei maleice prin oxidarea benzenului:
1 — reactor de oxidare; *2* — schimbător de căldură săruri topite-apă; *3* — generator abur; *4* — compresor aer; *5* — dozator benzen; *6* — răcitor efluent; *7* — schimbător de căldură; *8* — condensator parţial; *9* — separator anhidridă maleică lichidă; *10* — turn de spălare gaze; *11* — coloană deshidratare.

Procedeul din benzen este procedeul clasic de fabricare a anhidridei maleice. El este aplicat într-un număr de peste 40 instalaţii. Pe plan mondial se utilizează o serie de tehnologii şi anume: *Scientific — Design* (S.U.A.), *Reichold* (S.U.A.), *VEBA — Chemie* (R.F.G.), *Montecatini — Edison* (Italia), *Alusuisse* (Elveţia), *U.C.B.* (Belgia), *Pechiney — St. Gobain* (Franţa), *Monsanto* (S.U.A.) etc.

b) **Oxidarea butenelor.** Acest procedeu foloseşte ca materie primă fracţia C_4 de la piroliza hidrocarburilor, în general după extracţia butadienei şi eliminarea izobutilenei. În procesul de oxidare a butenelor numai hidrocarburile lineare nesaturate reacţionează, în timp ce hidrocarburile ramificate şi cele saturate ard pe catalizator.

Obţinerea anhidridei maleice din butene prin oxidarea cu aer pe catalizator de V_2O_5 [8] are loc după reacţia:

$$\begin{matrix} CH-CH_3 \\ \| \\ CH-CH_3 \end{matrix} \cdot 3O_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH-CO \\ \| \quad\quad O \\ CH-CO \end{matrix} \cdot 3H_2O \qquad (8.42)$$

Practic s-a constatat că anhidrida maleică se poate obţine, de asemenea, folosind *1*-butenă în loc de *2*-butenă. În aceste procedee butanul nu se transformă în anhidridă maleică, ci este ars pe catalizator la CO, CO_2 şi apă. Paralel au loc reacţii de oxidare care conduc la formarea acizilor alifatici inferiori ca: acid formic, acid acetic, acid propionic.

Tehnologii industriale de fabricare a anhidridei maleice prin oxidarea butenelor au fost elaborate de *B.A.S.F.*, *Bayer* [9] şi *Mitsubishi*

[10]. Primele 2 tehnologii utilizează reactoare de oxidare multitubulare cu catalizator în strat fix, iar *Mitsubishi* un reactor în strat fluidizat.

B.A.S.F. folosește drept materie primă o fracție C_4 conținînd circa 70% nesaturate lineare (*n*-butene, *1, 3*-butadienă) și circa 25% *i*-butenă, în timp ce Bayer utilizează o fracție C_4 din care s-a îndepărtat butadiena și s-a eliminat *i*-butena, deci conținînd *n*-butenă și *n*-butan [11]. Ambele tehnologii cu catalizator în strat fix folosesc un catalizator pe bază de V_2O_5/P_2O_5 în raport de 20/1—30/1 [12]. Se adaugă și alți oxizi metalici drept promotori pentru a obține specificitatea dorită. Durata de viață a catalizatorului este de circa 2 ani. Condițiile de reacție sînt asemănătoare celor de la oxidarea benzenului, respectiv temperatura de 350—450°C și timp de staționare 0,3—1,4 s. Concentrația olefinei în amestecul cu aer este de 1,2% mol la *B.A.S.F.* și 1,6% mol la *Bayer*. Se obțin randamente în anhidridă maleică de 60—65%.

Căldura reacției de formare a anhidridei maleice este de același ordin de mărime cu cea din reacția de oxidare a benzenului, dar căldura totală degajată este mai mare din cauza că o mare parte din fracția C_4 (*i*-butena și *n*-butanul) sînt arse pe catalizator. Căldura de proces este utilizată pentru producerea aburului.

În tehnologia *Mitsubishi* în strat fluidizat se utilizează ca materie primă fracție C_4 cu conținut de butadienă. Concentrația olefinei în amestec cu aerul poate fi variată în acest caz în limite largi (0,3 pînă la 10% mol). Rapoarte mari aer/hidrocarbură determină o creștere a reacțiilor secundare. Se obțin randamente în anhidridă maleică de circa 60%. Această tehnologie a fost aplicată în Japonia în 1980 într-o instalație cu capacitatea de 12.000 t/an anhidridă maleică, mărită ulterior la 18.000 t/an [13].

Firma *Vistron Grp.* — filială a lui *Standard Oil* — a elaborat o tehnologie pornind de la *n*-butene pe care a experimentat-o într-o instalație pilot. Firma susține că procedeul necesită investiții mai scăzute decît alte procedee [14].

c) **Oxidarea butanului.** Procedeul pornind de la *n*-butan a fost elaborat relativ recent și se găsește în fază de aplicare pe scară industrială. Mai cunoscute sînt tehnologiile: Alma elaborată de *Alusuisse* Italia/ *Lummus Crest* pe baza căreia o instalație de capacitate 3.000 t/an funcționează din 1984 la *Scanzorosciate* (Italia) [15], *Sohio/UCB* care urma să fie aplicată într-o instalație industrială de 20.000 t/an [16] și cel al firmei *Amoco — Chem* aplicat într-o instalație cu capacitatea de 41.000 t/an.

În tehnologia *Alma* *n*-butanul și aerul alimentează un reactor în strat fluidizat, ceea ce permite operarea în condiții apropiate de cele stoichiometrice și eliminarea de zone fierbinți. Se operează cu un raport aer/hidrocarbură mai redus decît în reactoarele cu strat fix. În stratul fluidizat sînt amplasate serpentine tubulare în care se generează abur de înaltă presiune pe seama căldurii de reacție. Pentru recuperarea anhidridei maleice din efluentul de reacție se utilizează un solvent organic și nu apă. Purificarea anhidridei brute de impuritățile mai ușoare și mai grele se face prin distilare continuă. Gazele reziduale înainte de a fi evacuate în atmosferă sînt fie incinerate, în care caz butanul rezidual și CO sînt arse generîndu-se abur, fie se face recuperarea butanului (de exemplu prin adsorbție) care se recirculă.

O schemă simplificată a acestei tehnologii este arătată în figura 8.23

Scanned with OKEN Scanner

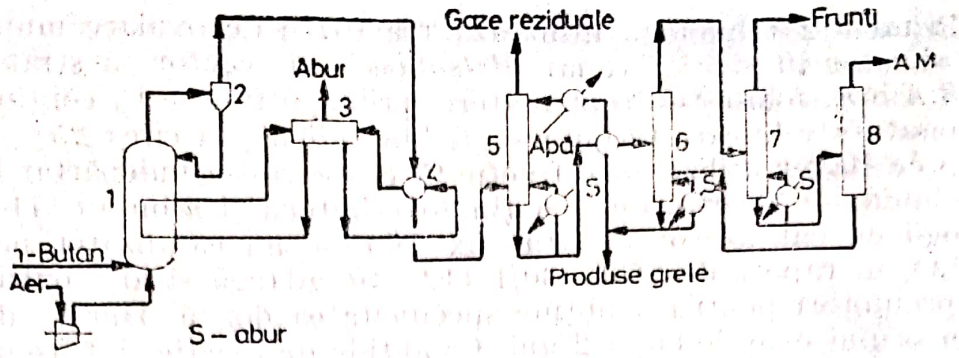


Fig. 8.23. Schema tehnologiei *Alma* de oxidare a butanului:
1 — reactor în strat fluidizat; *2* — separator catalizator; *3* — generator abur; *4* — recuperator de căldură; *5* — coloană absorbție anhidridă maleică; *6* — coloană de stripare solvent; *7* — coloană „frunți"; *8* — coloană purificare anhidridă maleică.

8.6.2. Recuperarea din soluțiile de spălare a gazelor reziduale de la fabricarea anhidridei ftalice

Un procedeu de recuperare a anhidridei maleice din apele de la spălarea gazelor reziduale din instalația de anhidridă ftalică a fost elaborat de *UCB* — Belgia [17], [18], [19]. Cantitatea de anhidridă maleică rezultată reprezintă 5—6% față de anhidrida ftalică produsă, în funcție de tipul de catalizator utilizat. Soluția apoasă de acid maleic obținută la spălarea gazelor care are o concentrație de 15—20% și mai conține acizii: ftalic, benzoic, citraconic este concentrată în 2 trepte obținîndu-se o topitură de acizi organici. Aceasta este apoi deshidratată termic fără utilizarea de agent antrenant. Anhidrida brută este apoi purificată prin distilare obținîndu-se un reziduu ce conține anhidridă ftalică, anhidridă citraconică, acid benzoic și ceva anhidridă maleică, ce se trimite continuu la incinerare. Vaporii de apă ce rezultă în timpul concentrării, deshidratării și distilării se recirculă la scruberul instalației de anhidridă ftalică (fig. 8.24).

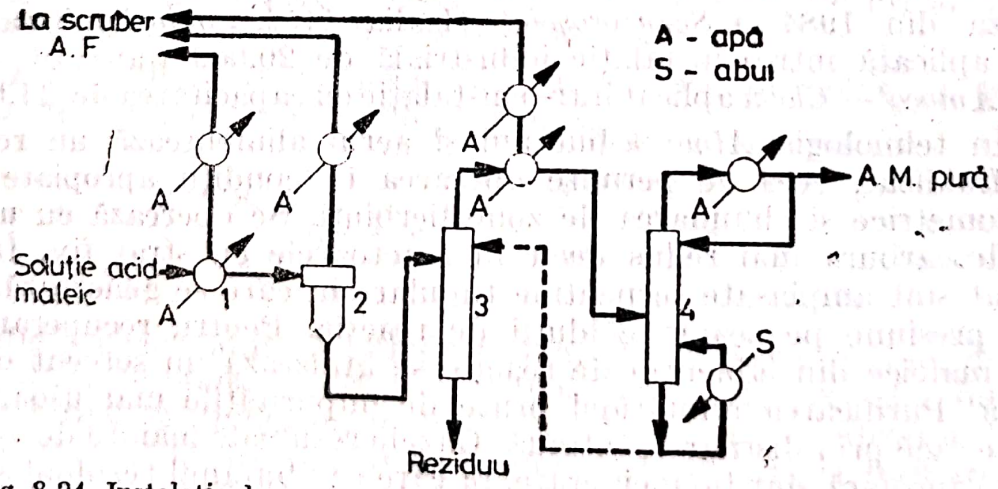


Fig. 8.24. Instalație de recuperare a anhidridei maleice din apele de la spălarea gazelor rez duale de la anhidridă ftalică:
1 — preconcentrator; *2* — uscător; — coloană deshidratare acid maleic; *4* — coloană distilare anhidridă maleică.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza acestei tehnologii s-au realizat 4 instalaţii, una de 3000 t/an fiind în operare în U.R.S.S. din 1980. Consumul de utilităţi pe tona de anhidridă maleică reprezintă: abur — 16 t, energie electrică — 309 kwh, apă de răcire — 500 m^3, apă demineralizată — 10 m^3.

Un procedeu asemănător a fost elaborat de *B.A.S.F.* [20], [21] pe baza căruia s-au realizat 5 instalaţii totalizînd 20.000 t/an.

8.6.3. Privire critică asupra procedeelor de fabricare

Tehnologiile de producere a anhidridei maleice prin oxidarea benzenului cu aer pe catalizator de V_2O_5 diferă între ele în special prin tipul de catalizator utilizat, sistemul de evacuare a căldurii de reacţie, sistemul de captare a anhidridei maleice din efluentul reactorului şi prin modul de deshidratare a acidului maleic şi de purificare a anhidridei maleice.

Preluarea căldurăii de reacţie se face în majoritatea tehnologiilor prin circulaţie de săruri topite între reactor şi recuperatorul de căldură. Sărurile topite folosite ca mediu de transfer de căldură reprezintă un amestec eutectic format din 40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$ şi 53% KNO_3 la care se adaugă 1% bicromat de potasiu ca inhibitor. Temperatura de topire a acestui amestec este de 142°C în stare proaspătă. După un timp de funcţionare temperatura de topire creşte, $NaNO_2$ descompunîndu-se în $NaNO_3$ şi Na_2O. În recuperatorul de căldură se generează abur de 25 bar. Încălzirea băii de săruri topite în timpul opririlor se face cu gaze calde produse într-un cuptor în care se arde combustibil sau cuptor electric.

În tehnologia *Pechiney — St. Gobain* preluarea căldurii de reacţie se face prin circulaţie de mercur sub presiune de CO_2, fără pompă.

Sistemul de captare a anhidridei maleice. În unele tehnologii (*Scientific Design, Sohio, UCB*) după răcire la 150°C, efluentul reactorului este condensat parţial în stare lichidă prin răcire la 55—60°C, temperatură ce reprezintă limita inferioară la care poate fi răcită anhdrida maleică fără a exista pericolul cristalizării (punct de topire 52,85°C) [22]. Anhidrida maleică lichidă trebuie îndepărtată imediat din condensatorul parţial, întrucît la un contact mai prelungit al produsului lichid cu gazele ce conţin umiditate se formează acid maleic în cantităţi mari [23].

Condensatorul parţial este un schimbător de căldură cu ţevi verticale avînd ţevile de 30—50 mm diametru şi este răcit cu apă caldă în circuit închis. Apa caldă la ieşirea din condensator este răcită cu apă recirculată de 28°C.

În acest fel se poate condensa 40—60% din cantitatea de anhidridă maleică conţinută în efluent. Restul de anhidridă maleică se transformă în acid maleic prin spălarea gazelor cu apă într-un turn de spălare prevăzut cu talere sau cu umplutură. Soluţia de acid maleic rezultată este apoi deshidratată la anhidrică maleică.

În alte tehnologii (*Pechiney — St. Gobain, Montecatini*) efluentul, după schimbul de căldură cu amestecul de alimentare, este trecut în sublimatoare, unde prin răcire la circa 40°C cristalizează sub formă aciculară.

Scanned with OKEN Scanner

Se utilizează sublimatoare cu țevi cu aripioare pentru a mări suprafața de schimb de căldură, asemănătoare celor folosite în instalația de anhidridă ftalică. Se folosesc cel puțin 2 sublimatoare, astfel încît, atunci cînd unul se încarcă cu produs, să poată fi conectat celălalt. Se poate utiliza o baterie de sublimatoare conectate conform unui program. Sublimatorul încărcat este apoi încălzit la 70—80°C și anhidrida maleică topită este colectată într-un vas.

Conform acestei tehnologii se poate recupera pînă la 85% din anhidrida maleică conținută în efluent. O creștere ulterioară a randamentului nu este posibilă, întrucît prin răcire la temperaturi mai scăzute de 40°C, apa conținută în gaze condensează cu formare de acid maleic. Restul de anhidridă maleică care rămîne în gaze se spală cu apă cu formare de acid maleic ca și în cazul condensării parțiale.

O soluție diferită o folosește tehnologia *Ruhr-Oel* în care întreaga cantitate de efluent este spălată cu apă cu transformarea anhidridei maleice în acid maleic. Acesta este apoi deshidratat la anhidridă maleică, ceea ce reclamă însă consumuri mari de energie termică. Din această cauză sistemul este aplicabil în special pentru recuperarea anhidridei maleice din efluent cu un conținut ridicat de apă ca în cazul celui de la oxidarea butenelor. Trebuie avut în vedere că urme de alcalii în apa de spălare pot conduce la descompunerea anhidridei maleice brute la deshidratarea acidului maleic prin încălzire la temperaturi peste 150°C [24].

În sfîrșit există tehnologii în care spălarea efluentului gazos nu se face cu apă, ci cu solvenți organici cu presiune de vapori scăzută. În acest fel nu se mai cheltuiește energie pentru dehidratarea acidului maleic la anhidridă maleică [25]. Eliminarea apei din sistemul de recuperare conduce la economii de investiții, utilități și pierderi mai mici de produse.

S-au produs tehnologii în care o parte importantă din gazele de reacție, după separarea anhidridei maleice, sînt recirculate în scopul recuperării benzenului netransformat. Ele nu au fost însă aplicate industrial din cauza creșterii volumului gazelor. Alte tehnologii prevăd recuperarea benzenului din gazele reziduale prin adsorbție pe cărbune activ.

În ceea ce privește materialele de construcție, în timp ce la condensare parțială a anhidridei maleice trebuie utilizat oțel inoxidabil, pentru separarea anhidridei maleice în sublimatoare se utilizează oțel obișnuit. Oțel inoxidabil este necesar a fi folosit la utilajele în care există umiditate, respectiv la turnul de spălare, rezervorul pentru soluție de acid maleic, coloana de deshidratare a acidului maleic. Coloanele de distilare a anhidridei maleice brute se confecționează din oțeluri inoxidabile din motive de puritate a produsului.

Deshidratarea acidului maleic în majoritatea tehnologiilor se face prin introducerea soluției de acid maleic în partea superioară a unei coloane de distilare care conține în bază un amestec în fierbere constituit din anhidridă maleică și un agent de antrenare. Agentul de antrenare antrenează apa sub formă de amestec azeotrop care pleacă pe vîrful coloanei. După separarea apei prin decantare, partea organică se trimite ca reflux la vîrful coloanei. Faza apoasă se recirculă la turnul de spălare cu apă a efluentului gazos din secția de oxidare [26]. Drept agent de antrenare se folosesc hidrocarburi aromatice, de obicei fracție de xileni sau izopropilbenzen. În blazul coloanei rămîne un amestec de anhidridă maleică cu

Scanned with OKEN Scanner

20—40% agent de antrenare care se trimite la purificare. Amestecul conține 2—5% acid maleic și 2—3% acid fumaric. Operația de dehidratare a acidului maleic se realizează, de obicei, în aceeași coloană în care se face purificarea anhidridei maleice brute la instalațiile ce lucrează discontinuu.

Pentru deshidratarea acidului maleic sînt necesare temperaturi peste 100°C pentru ca viteza de reacție să fie suficient de mare. Trebuie avut în vedere însă că la temperatura de 130°C are loc în paralel izomerizarea acidului maleic la acid fumaric. Deshidratarea este o reacție endotermă ($\Delta H = +34{,}8$ kJ/mol), în timp ce izomerizarea este exotermă ($\Delta H = -23{,}2$ kJ/mol). Acidul fumaric se descompune la temperaturi peste 230°C fără a forma anhidridă maleică. Din această cauză, la deshidratarea acidului maleic, trebuie evitată pe cît posibil reacția de izomerizare. Aceasta se poate realiza folosind un timp de staționare foarte scurt a acidului maleic la temeperaturi ridicate.

Unele tehnologii (*UCB* — Belgia) prevăd deshidratarea termică a soluției apoase de acid maleic, fără utilizarea unui agent de antrenare. În acest caz se folosesc evaporatoare în film. Apa se îndepărtează din acid maleic sub formă de vapori la temperatura de 150—200°C. Se folosesc mai multe evaporatoare în serie [27]. Timpul de staționare a anhidridei maleice în evaporator trebuie să fie cît mai scurt pentru a evita izomerizarea în proporție mare a acestuia la acid fumaric. În general se formează 2—3% acid fumaric. Rezultă anhidridă maleică cu concentrație 99%, care se trimite la purificare. Acidul fumaric și produsele cu punct de fierbere ridicat se extrag din blazul ultimului evaporator în film. Acest mod de deshidratare a acidului maleic se utilizează în general la instalații cu capacitate sub 6 000 t/an anhidridă maleică, avînd în vedere dimensiunile mari ale evaporatoarelor în film. Asemenea instalații funcționează continuu.

Purificarea anhidridei maleice de impuritățile conținute (acid maleic, acid fumaric etc.) prin distilare în vid se poate face discontinuu sau continuu. Se supune purificării atît anhidrida maleică separată direct din efluent, cît și cea rezultată din deshidratarea acidului maleic. În majoritatea tehnologiilor (*Scientific Design*, *Montecatini*, *Ruhr-Oel* etc.) distilarea se realizează discontinuu într-o coloană avînd pînă la 20 talere și un blaz de distilare de 50—100 m³, încălzit cu abur de 25 bar. În acest caz în aceeași coloană se face mai întîi deshhidratarea acidului maleic. Se distilă apoi agentul de antrenare, fracție de „frunți' și în final anhidrida maleică pură. Distilarea se face sub vacuum de 100—200 mm Hg. Întreaga operație de deshidratare și purificarea anhidridei maleice durează 35—40 ore.

Unele tehnologii (*VEBA — Chemie*, *UCB*) prevăd purificarea anhidridei maleice prin distilare continuă [28], [29]. O asemenea operare continuă este economică la capacități peste 30 000 t/an anhidridă maleică. Anhidrida maleică brută se supune mai întîi unei operații de deshidratare suplimentară cu agent de antrenare. Acesta este îndepărtat într-o coloană, după care anhidrida maleică este purificată într-o a 2-a coloană unde se scoate ca produs de vîrf. În figura 8.25, se prezintă schema de distilare continuă.

Consumurile specifice de benzen în tehnologiile arătate variază între 1,27 și 1,35 t/t de anhidridă maleică. Unele tehnologii îmbunătățite

Scanned with OKEN Scanner

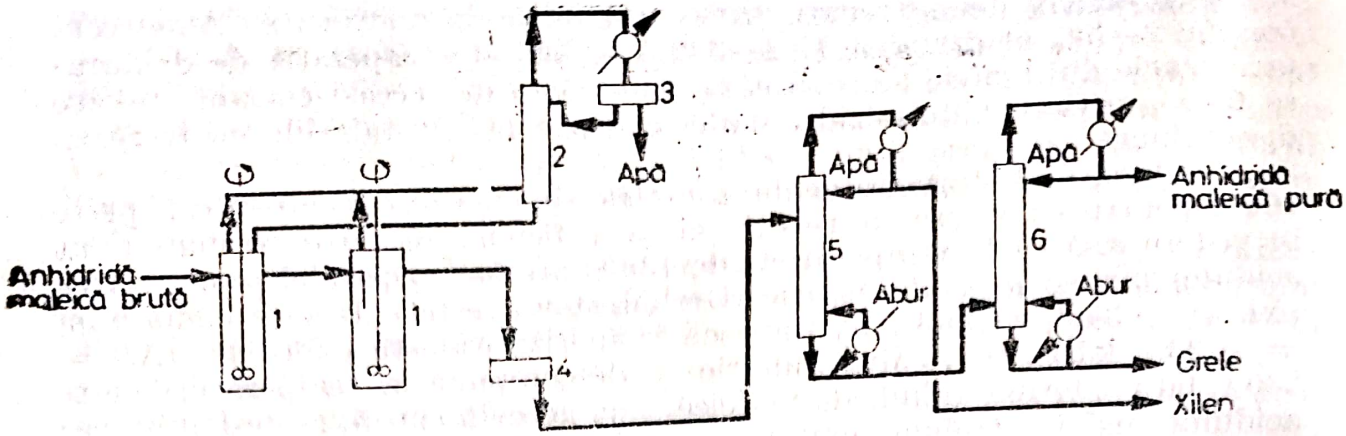


Fig. 8.25. Schema de distilare continuă a anhidridei maleice :
1 — blaz coloană deshidratare ; *2* — coloană deshidratare ; *3* — separator apă-xilen ; *4* — vas intermediar ; *5* — coloană separare xilen ; *6* — coloană distilare anhidridă maleică.

anunţă consumuri sub 1,20 t/t. A.M. Cele mai multe instalaţii de anhidridă maleică prin oxidarea benzenului în lume au fost construite după tehnologia *Scientific Design*. Celelalte tehnologii au fost aplicate într-un număr restrîns de instalaţii.

În ceea ce priveşte comparaţia dintre procedeul de oxidare a benzenului şi a fracţiei C_4 se pot face următoarele consideraţii :

În procedeul din fracţie C_4 randamentele în anhidridă maleică sînt mai scăzute decît în cazul oxidării benzenului, datorită prezenţei în fracţia C_4 a *i*-butenei şi *n*-butanului, care se ard pe catalizator. El reprezintă 50—60%. Căldura degajată în procesul de oxidare este de aproape 2 ori mai mare decît la oxidarea benzenului ca urmare a arderii pe catalizator a peste 40% din componenţii fracţiei C_4. Din acest motiv, reactoarele de oxidare a fracţiei C_4 (de acelaşi tip ca şi cele pentru oxidarea benzenului) necesită un volum mai mare de catalizator şi o suprafaţă mai mare de transfer termic, deci un număr mai mare de ţevi. De asemenea, debitul de săruri topite ce circulă prin reactor este proporţional mai mare, ceea ce conduce la cheltuieli suplimentare de energie de pompare. Răcitoarele de săruri topite cuplate la reactor şi răcitoarele de gaze de reacţie au suprafeţe de schimb de căldură mult mai mari [30].

Necesarul de aer tehnologic în procedeul de oxidare a fracţiei C_4 şi respectiv volumul gazelor de reacţie este de aproximativ 2 ori mai mare în comparaţie cu oxidarea benzenului, ceea ce conduce la un debit dublu al compresorului de aer şi secţiuni de trecere corespunzător mai mari la conductele de aer şi gaze de reacţie.

În procedeul de oxidare a butenelor, anhidrida malecă nu poate fi recuperată din efluentul gazos prin condensare, datorită conţinutului ridicat de apă. Din această cauză ea este transformată integral în acid maleic prin spălare cu apă. Acidul maleic este apoi dehidratat în anhidridă maleică.

La oxidarea butenelor rezultă o cantitate mai mare de produse secundare ca aldehide şi acizi. În cazul în care fracţia C_4 conţine în cantităţi mari *i-butenă* se formează multe cetone [31]. Separarea acestora de acid maleic necesită instalaţii de distilare mai complexe. De asemenea, pre-

Scanned with OKEN Scanner

zența acizilor acetic, acrilic și crotonic necesită alegerea unor materiale speciale.

Ca urmare a celor arătate mai sus, investițiile în procedeul de oxidare a fracției C_4 sînt mai ridicate cu 15—20%. În ceea ce privește costurile de producție, o mare influență o exercită costul materiei prime. Cum prețul benzenului este de circa 2,5 ori mai ridicat față de cel al fracției C_4, costurile de producție sînt ceva mai scăzute în cazul oxidării fracției C_4. În tabelul 8.12. se prezintă comparativ pe elemente prețul de cost al anhidridei maleice pentru cele 2 procedee pentru o capacitate de 20 000 t/an (exprimat în % față de prețul de cost în cazul oxidării benzenului).

Tabelul 8.12. **Comparația prețului de cost al anhidridei maleice**

Procedeul	Oxidarea benzenului	Oxidarea fr. C_4 după tehnologia	
		B.A.S.F.	*Bayer*
1. Materii prime			
— Benzen (fr. C_4)	32,1	20,8	19,1
— Chimicale, catalizator	2,5	4,1	4,2
2. Utilități			
— Energie electrică	5,3	12,1	6,3
— Apă de răcire	0,8	0,4	0,3
— Apă demineralizată	0,6	2,8	0,8
3. Abur produs	—1,6	—13,3	—3,3
4. Manoperă	2,1	2,2	2,3
5. Amortismente, întreținere dobînzi, recuperări investiții	46,0	55,5	57,8
6. Cheltuieli marketing	12,2	12,4	12,5
Total :	100,0	97,0	90,0

Comparația economică între tehnologiile B.A.S.F. și Bayer nu este pe deplin concludentă, deoarece ele folosesc fracții diferite ca materie primă. Ea demonstrează însă că o fracție C_4 lipsită de *i*-butene este în avantajul procesului.

Capacitatea maximă a reactoarelor în tehnologiile B.A.S.F. și Bayer se situează între 6 000—9 000 t/an față de 15 000 t/an în procedeul din benzen. Trebuie avut însă în vedere faptul că cele 2 categorii de procedee (din benzen și din fracție C_4) se găsesc în faze diferite de desvoltare. Reactorul în strat fluidizat utilizat de *Mitsubishi* poate atinge capacitatea de 30 000 t/an. Acest reactor prezintă avantajul unei eliminări mai eficiente a căldurii de reacție, evitîndu-se astfel spraîncălziri locale și favorizînd menținerea unei temperaturi optime în reactor [32], [33]. Acest reactor permite operarea în interiorul limitelor de explozie ale amestecului hidrocarbură—aer. Concentrația butenei poate atinge 10% mol. Tehnologia în strat fluidizat conduce însă la randamente în anhidridă maleică cu circa 10% mai scăzute față de cele în strat fix de catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul din *n*-butan prezintă avantajul că materia primă este disponibilă în cantităţi mari şi la un preţ mai scăzut decît în alte procedee. Fiind însă de dată relativ recentă, el trebuie să-şi demonstreze economicitatea în instalaţii industriale.

Recuperarea anhidridei maleice din apele de spălare a gazelor reziduale de la fabricarea anhidridei ftalice constituie o cale eftină de producere a anhidridei maleice. Preţul de cost în acest caz cuprinde numai costul utilităţilor, întrucît materia primă este cu preţ zero. Se obţine anhidridă maleică de aceeaşi puritate ca şi în celelalte procedee. Este de la sine înţeles că un asemenea procedeu nu poate acoperi necesarul de anhidridă maleică, ci-l poate doar completa.

În ciuda faptului că preţul benzenului a crescut considerabil de la criza petrolului, procedeul din benzen continuă să deţină cea mai mare parte din producţia mondială de anhidridă maleică. În S.U.A. peste 90% din anhidridă maleică se obţine pe această cale. Criza de benzen ar putea conduce în viitor la înlocuirea acestuia cu fracţie C_4 mai ales că instalaţiile de oxidare a benzenului pot fi transformate relativ uşor pentru a funcţiona cu fracţie C_4.

8.6.4. Variabilele procesului

A. La operarea reactorului de oxidare trebuie luate în considerare următoarele variabile de proces: compoziţia alimentării, temperatura de reacţie, viteza de masă şi activitatea catalizatorului.

Compoziţia alimentării se referă la un raport optim aer/hidrocarbură, care în cazul benzenului este cuprins între 24/1 şi 25/1. În aceste condiţii concentraţia benzenului în amestecul de alimentare este de aprox. 1,5% mol. Un raport mai ridicat aer/hidrocarbură reclamă un consum mare de energie pentru comprimarea aerului şi echipamente de dimensiuni mai mari pentru a manipula volume sporite de gaze, deci investiţii mai mari. Selectivitatea catalizatorului variază puţin la modificarea raportului aer/hidrocarbură, în schimb productivitatea în anhidridă maleică variază foarte mult (scade aproape proporţional cu creşterea raportului).

La un raport aer/hidrocarbură mai scăzut, există pericolul atingerii limitei inferioare de explozie a amestecului, ceea ce reprezintă un risc în exploatare. Pe de altă parte dacă concentraţia hidrocarburii în amestecul de alimentare scade sub 0,8% mol., aceasta poate conduce la murdărirea şi chiar înfundarea ţevilor la condensarea parţială a anhidridei maleice.

Benzenul şi aerul trebuie să fie lipsiţi de impurităţi care ar putea otrăvi catalizatorul. Calitatea benzenului trebuie controlată periodic şi menţinută în limitele specificaţiei admise.

Temperatura de reacţie este considerată convenţional drept temperatura peretelui ţevilor cu catalizator. Ea trebuie aleasă astfel încît la temperatura cea mai scăzută să se atingă randamente maxime de anhidridă maleică. Temperatura de reacţie este determinată de 2 factori prin-

Scanned with OKEN Scanner

cipali și anume: a) gradul de uniformizare a căderii de presiune în fiecare țeavă ce se realizează în timpul umplerii cu catalizator, ceea ce conduce la debite de reactanți mai mult sau mai puțin egale în țevi și b) reducerea activității catalizatorului în timpul funcționării.

O temperatură mai scăzută prelungește viața catalizatorului. În general temperatura de 360°C este considerată ca optimă cu catalizatorul în stare proaspătă. Odată cu scăderea activității acestuia, temperatura trebuie crescută treptat. În momentul în care creșterea temperaturii nu conduce la îmbunătățirea randamentului în anhidridă maleică înseamnă că este necesară schimbarea catalizatorului.

Prima porțiune de țeavă de 10—15 cm se umple de regulă cu un suport inert. Aici are loc preîncălzirea amestecului de alimentare pînă la temperatura de reacție. Cea mai mare parte din hidrocarbura se convertește în anhidridă maleică pe o înălțime de strat relativ mică. În această zonă temperatura este considerabil mai ridicată decît a sărurilor topite și este porțiunea în care apar zonele așa zise „fierbinți". Apariția zonelor „fierbinți" depinde pe de o parte de raportul aer/hidrocarbură în alimentare, iar pe de altă parte de temperatura sărurilor topite. Orice modificare a acestor 2 factori se reflectă în temperatura zonelor „fierbinți".

Reglarea temperaturii de reacție se face în general, urmărind temperatura zonelor „fierbinți". Diferența între temperatura zonelor „fierbinți" și temperatura sărurilor topite nu trebuie să depășească 40°C. La creșterea acestei diferențe, o parte din gazele de alimentare ocolesc preîncălzitorul, reducîndu-se astfel temperatura alimentării.

Activitatea catalizatorului proaspăt este foarte ridicată, astfel încît este necesară temperarea lui. Aceasta se poate face pe 2 căi. În primul rînd la pornirea reactorului concentrația hidrocarburii în amestec cu aerul trebuie micșorată sub valoarea normală și apoi mărită treptat pînă la această valoare. În al 2-lea rînd temperatura sărurilor topite trebuie menținută la o valoare mai scăzută.

În cursul operării activitatea catalizatorului se micșorează. Aceasta se datorește faptului că reactorul nu a fost operat în condiții corespunzătoare sau că materia primă conține impurități ce reprezintă otrăvuri pentru catalizator. Scăderea activității catalizatorului poate fi compensată prin creșterea temperaturii de reacție.

Viteza volumară determină în mare măsură conversia hidrocarburii și selectivitatea față de anhidridă maleică. Alegerea vitezei volumare optime este funcție de temperatură. La temperaturi mai ridicate se poate opera cu viteze volumare mai scăzute pentru a obține aceeași conversie. De notat însă că la creșterea temperaturii, domeniul vitezei volumare optime se îngustează considerabil. În general la temperaturile normale de lucru se operează cu viteze volumare de 2 200—2 600 h^{-1}.

Pentru a evalua performanțele catalizatorului (conversie, selectivitate) la un moment dat se analizează atît compoziția alimentării cît și a efluentului. Se crește treptat temperatura sărurilor topite pînă cînd randamentul de anhidridă maleică începe să scadă cu creșterea ulterioară a temperaturii. O indicație privind performanțele catalizatorlui se mai obține urmărind cantitatea de căldură cedată în reactor prin măsurarea

Scanned with OKEN Scanner

debitului de abur generat. O schimbare esențială a acestuia conduce la concluzia că operarea este defectuoasă. Este necesară analizarea raportului aer/hidrocarbură și eventual detectarea unor impurități în alimentare.

B. La condensarea anhidridei maleice și spălarea gazelor variabilele de proces sînt temperatura de condensare și concentrația soluției apoase de acid maleic.

Temperatura de condensare a anhidridei maleice trebuie să fie cuprinsă între 55 și 65°C. La această temperatură condensează aproximativ 50% din anhidridă maleică. La temperaturi mai scăzute de 55°C apare pericolul solidificării ei pe țevile condensatorului parțial. Temperaturi mai ridicate de 65°C pot duce de asemenea la înfundarea țevilor condensatorului prin condensarea și solidificarea produșilor cu punct de fierbere ridicat, neexistînd suficientă anhidridă maleică pentru a le spăla de pe suprafața țevilor.

Concentrația soluției apoase de acid maleic trebuie menținută sub 45%, întrucît la această concentrație acidul maleic precipită la 31°C. În mod normal concentrația soluției se menține la 40% sau chiar mai jos, prin reglarea debitului de apă la partea superioară a turnului de spălare a gazelor.

Dacă condensarea anhidridei maleice în condensator sau separarea ei este insuficientă, aceasta poate conduce la formarea de anhidridă maleică solidă pe talerul inferior al turnului de spălare. Depozite de acid maleic solid pot fi îndepărtate prin injecție de abur la baza turnului.

8.6.5. Termodinamica și cinetica reacțiilor. Catalizatori

Din punct de vedere termodinamic reacțiile de oxidare ale hidrocarburilor aromatice sînt realizabile pe un interval larg de temperatură în care variația energiei libere de reacție păstrează valori negative. În general distribuția produselor în reacțiile de oxidare este determinată în mult mai mare măsură de cinetica reacțiilor decît de conversiile de echilibru termodinamic, care sînt comparabile pentru diferite reacții paralele sau succesive posibile. Este important să se cunoască viteza diferitelor reacții de oxidare — mai mult sau mai puțin avansată — cu condițiile de lucru (temperatură, presiune, concentrație, catalizatori).

Pentru fabricarea anhidridei maleice se aplică industrial oxidarea în fază gazoasă eterogenă. Viteza reacției de oxidare a hidrocarburilor aromatice în fază gazoasă cu oxigen molecular este — în absența catalizatorilor — apreciabil mai mică decît a hidrocarburilor parafinice sau olefinice, în concordanță cu stabilitatea lor termică mai mare. Faptul acesta reiese și din compararea temperaturii de aprindere spontană a amestecului hidrocarbură-aer. Astfel, temperatura de aprindere spontană a benzenului este cuprinsă între 570 și 640°C, în timp ce la hidrocarburile parafinice ea variază între 480 și 530°C în funcție de numărul de C al hidrocarburii (excepție face metanul care se autoaprinde la 695°C). Temperaturile de autoaprindere indicate în literatură sînt diferite între ele, întrucît ele sînt funcție și de raportul suprafață/volum al vasului în care s-a făcut determinarea [34].

Scanned with OKEN Scanner

Datorită vitezelor mici de reacţie la temperaturi mai scăzute de 400°C, procesul de oxidare a benzenului se desfăşoară cu conversii aplicabile economic numai în prezenţa unor catalizatori specifici. Întrebuinţarea catalizatorilor de oxidare permite scăderea temperaturii de reacţie în fază vapori la 360—380°C. Se utilizează excese mari de oxigen (sau aer) pentru a evita reducerea catalizatorilor (de exemplu a pentaoxidului de vanadiu la bioxid de vanadiu — catalitic inactiv).

Caracteristic pentru reacţiile de oxidare a hidrocarburilor aromatice este nivelul ridicat de temperatură la care are loc procesul şi efectul termic apreciabil atît al reacţiilor de oxidare parţială, cît şi al reacţiilor de ardere ce le însoţesc. Deşi problemele tehnologice specifice oxidărilor rămîn în principiu aceeaşi, rezolvarea lor practică este diferită în cazul hidrocarburilor aromatice datorită diferenţei de ordin de mărime al efectului termic. Astfel, la oxidarea catalitică a benzenului la anhidridă maleică circa 25—30% din benzen este convertit în produşi de ardere, ceea ce reprezintă un efect termic important. Eliminarea căldurii din zona de reacţie constituie una din problemele tehnologice majore. Conversiile mari în produse de ardere se datoresc în parte şi necesităţii de a lucra cu excese mari de aer (de circa 3—4 ori cantitatea teoretică de oxigen). Din această cauză concentraţia anhidridei maleice în gazele de reacţie este mică (în jur de 1% mol.) şi separarea ei din efluentul gazos este dificilă.

Pentru cataliza reacţiilor de oxidare în fază gazoasă eterogenă s-au încercat un număr extrem de mare de metale şi oxizi metalici, care îndeplinesc funcţia de transportor de oxigen. Printre aceştia sînt: Cu, Ag, V, Cr, Se, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd precum şi oxizii Cu O, Ag_2O, V_2O_5, SeO_2, FeO_3, MnO_3, TiO_2, WO_3, UO_3. Cei mai întrebuinţaţi pe scară industrială pentru oxidarea benzenului sînt în prezent V_2O_5 şi MoO_3. Raportul între cei doi oxizi poate fi de 70/30. Uneori se adaugă şi alţi oxizi cum sînt cei de fosfor, titan, argint, nichel, cobalt sau oxizi ai metalelor alcaline [35]. Aceşti aditivi adăugaţi în catalizator se consideră că-i măresc activitatea, randamentul în anhidridă maleică şi durata de viaţă.

Catalizatorii de oxidare se depun pe un suport, care este în general silice, silice-alumină [36]. Catalizatorii se obţin prin impregnarea suportului cu soluţii apoase, urmată de uscare şi apoi încălzire la 450—500°C într-un flux de gaze. Spre deosebire de catalizatorii folosiţi pentru fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea *o*-xilenului, aceşti catalizatori nu pot fi regeneraţi.

8.6.6. Calculul bilanţului material

Se consideră o instalaţie de fabricare a anhidridei maleice prin oxidarea benzenului pe catalizator de V_2O_5 în strat fix de catalizator.

Ipoteze de calcul

a) Selectivitatea faţă de anhidridă maleică se consideră circa 70%, restul de 30% din benzen fiind ars la CO, CO_2 şi apă.

b) În condiţiile de lucru admise, conversia benzenului este de circa 95%.

Scanned with OKEN Scanner

c) Se lucrează cu un raport gravimetric aer/benzen cuprins între 24/1 și 25/1, respectiv o concentrație a benzenului în amestecul de alimentare de circa 1,5% mol.

d) Aerul folosit conține circa 1,3% vol. umiditate.

e) Raportul molar CO_2/CO în efluentul de la reacție reprezintă 1,4/1.

f) Temperatura de condensare a anhidridei maleice în condensatorul parțial este cuprinsă între 55°C și 60°C.

g) Concentrația soluției apoase de acid maleic este de circa 40% gr.

h) Raportul de recirculare a soluției de acid maleic pentru spălarea gazelor reziduale este cuprins între 4/1 și 5/1.

i) Gazele reziduale părăsesc turnul de spălare la temperatura de 40°C.

l) Pierderile de anhidridă maleică la deshidratarea acidului maleic și la distilarea anhidridei brute reprezintă circa 8%.

Procedura de calcul. Pentru calculul bilanțului material al fazei de oxidare, condensare și spălare gaze se procedează după cum urmează.

1. Se determină cantitatea de anhidridă maleică ce trebuie produsă avînd în vedere pierderile la deshidratarea acidului maleic și la distilarea anhidridei brute conform ipotezei l).

2. Pe baza selectivității în anhidridă maleică de la pct. a) se calculează cantitatea de benzen convertită în produsul principal și în produse de ardere. Ținînd seama de conversia admisă pentru benzen de la pct. b) se determină necesarul de benzen și cantitatea de benzen în efluentul de la reacție.

3. Admițînd raportul aer/benzen de la pct. c) se calculează cantitatea de aer necesară și respectiv cantitatea de oxigen și azot din aer, luînd în considerare și conținutul de umiditate de la pct. d).

Se calculează cantitatea de oxigen consumată în reacțiile de formare a anhidridei maleice (8.40) și de ardere (8.41) și se determină prin diferență excesul de oxigen și conținutul de oxigen din gazele reziduale.

4. Se determină cantitatea de CO_2 formată în cursul reacției principale și de ardere. Pe baza rapotului molar CO_2/CO admis la pct. e) se calculează cantitatea de CO produsă.

5. Cantitatea de apă din efluent se determină ținînd seama de apa rezultată din reacțiile de formare a anhidridei maleice și de ardere, precum și de cea introdusă cu aerul de oxidare.

6. La condensarea parțială a anhidridei maleice se determină cantitatea de anidridă antrenată cu gazele reziduale în condițiile de temperatură admise la pct. f). Pe baza concentrației soluției apoase de acid maleic de la pct. g) se calculează cantitatea de soluție de acid maleic rezultată. Admițînd raportul de recirculare de la pct. h) se determină cantitatea de soluție ce se trimite în turnul de spălare a gazelor pentru absorbția anhidridei maleice.

7. Se determină cantitatea de apă antrenată cu gazele ce părăsesc turnul de spălare la temperatura admisă la pct. i). Ținînd seama de apa de hidratare a anhidridei maleice, de cea conținută în soluția de acid maleic și de apa antrenată cu gazele reziduale ce părăsesc turnul de spălare, se calculează cantitatea de apă de adaos ce se trimite la partea superioară a turnului de spălare.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de calcul. Mai jos se prezintă un exemplu de calcul al bilanțului material pentru producerea a 100 Kmol anhidridă maleică.

	kmol
Cantitatea de anhidridă maleică marfă	= 100,00
Pierderi de A.M la deshidratare și distilare (~ 8%)	= 8,53
Cantitatea de A.M. ce treb ie produsă	= 108,53

A. OXIDAREA

a) Benzen

Admițind că selectivitatea față de anhidridă maleică este de 70,1%, cantitatea de benzen consumată reprezintă:

$$108,53/0,701 = 154,82 \text{ kmol}$$

din care în reacția de:

	kmol
— formare a anhidridei maleice	= 108,53
— de ardere la CG, CG_2 și apă 154,82 — 108,53	= 46,29

La o conversie a benzenului de ~ 95% necesarul de benzen este:

$$154,82/0,95 = 162,96 \text{ kmol}$$

Cantitatea de benzen nereacționat în efluentul de la reacție:

$$162,96 - 154,82 = 8,14 \text{ kmol}$$

b) Aer, oxigen, azot

La o concentrație a benzenului în amestecul de alimentare de circa 1,49% mol, cantitatea de aer necesară este de:

$$162,96 \cdot 100/1,49 - 162,96 = 10\,775 \text{ kmol}$$

Considerînd că aerul conține 1,3% umiditate, cantitatea de aer uscat este:

$$10\,775 \cdot 98,7/100 = 10,634 \text{ kmol}$$

	kmol
Cantitatea de oxigen din aer $10634 \cdot 21/100$	= 2233,1
Oxigen consumat în reacție pentru:	
— producerea anhidridei maleice ($4,5$ mol O_2 la 1 mol A.M.) $108,53 \cdot 4,5$	= 488,4
— ardere (5,3 mol O_2 la 1 mol benzen) $46,29 \cdot 5,3$	= 245,3
Total oxigen consumat	733,7
Oxigen în efluentul de la reacție $2233,1 - 733,7$	= 1499,4

Se folosește deci oxigen față de cel teoretic:

$$2233,1 \cdot 100/733,7 = 300\%$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de azot introdusă cu aerul

$10634 - 2233{,}1 = 8400{,}9$

Umiditatea din aer reprezintă: $10775 - 10634 = 141{,}0$

c) Bioxid de carbon, oxid de carbon

Se formează CO_2 în cursul reacției pentru: kmol

— producerea anhidridei maleice

(2 mol CO_2 la 1 mol A.M.) $108{,}53 \cdot 2 = 217{,}06$

— ardere (1,585 mol. CO_2 la 1 mol benzen) $46{,}29 \cdot 1{,}585 = 73{,}37$

Total 290,43

Admițînd un raport molar CO_2/CO de 1,4,

cantitatea de CO formată: $290{,}43 \cdot 1{,}4 = 406{,}60$

d) Apă

Cantitatea de apă rezultată din reacția de: kmol

— producere a anhidridei maleice

(2 mol H_2O la 1 mol A.M.) $108{,}53 \cdot 2 = 217{,}06$

— ardere (3 mol H_2O la 1 mol benzen) $46{,}29 \cdot 3 = 138{,}87$

Total 355,93

Apă introdusă cu aerul de oxidare $= 141{,}00$

Total apă în efluentul de la reactor $= 496{,}93$

e) Total

— Amestecul de alimentare a reactorului conține:

$162{,}96\ (B) + 2233{,}1\ (O_2) + 8400{,}9\ (N_2) + 141{,}0\ (H_2O) = 10937{,}96$ kmol

— Efluentul de la reactor are compoziția:

$8{,}14\ (B) + 108{,}53\ (A.M.) + 1499{,}4\ (O_2) + 8400{,}9\ (N_2) + 496{,}93\ (H_2O) + 290{,}43\ (CO_2) + 406{,}60\ (CO) = 11210{,}93$ kmol

B. CONDENSARE, SPALARE GAZE

Cantitatea de gaze ce intră în turnul de spălare:

$1499{,}4\ (O_2) + 8400{,}9\ (N_2) + 290{,}43\ (CO_2) + 406{,}60\ (CO) = 10597{,}3$ kmol

a) Acid maleic

După răcirea finală, la condensarea parțială a anhidridei maleice se antrenează cu gazele conform presiunii de vapori:

$$\frac{10597{,}3 \cdot 0{,}006}{1{,}18 - 0{,}006} = 54{,}16 \text{ kmol}$$

unde: 0,006 — presiunea de vapori a anhidridei maleice, ata

1,18 — presiunea din sistem, ata

Cantitatea de acid maleic obținută: $54{,}16 \cdot 116 = 6283$ kg

Cantitatea de soluție 40% acid maleic în apă: $6\,283/0{,}4 = 15\,707$ kg

din care apă: $15\,707 - 6\,283 = 9\,424$ kg

Scanned with OKEN Scanner

La un raport de recirculare de 4,877/1 cantitatea de soluţie ce se trimite în turnul de spălare este :

$$15\,707 \cdot 4{,}877 = 76\,600 \text{ kg}$$

b) Apă

Cantitatea de apă antrenată cu gazele la saturaţie la 40°

$$\frac{10\,597{,}3 \cdot 0{,}07}{1 - 0{,}07} \cdot 18 = 13\,260 \text{ kg } (736{,}77 \text{ kmol})$$

unde : 0,075 este presiunea de vapori a apei la 40°C ,ata

Apă existentă în efluentul de la reacţie : 496,93. 18 = 8 945 kg

Apă antrenată suplimentar : 13 260 — 8 945 = 4 315 kg

Apă consumată în reacţia de hidratare a anhidridei maleice :

$$54{,}16 \cdot 18 = 975 \text{ kg}$$

Total apă de adaos în turn : 9 424 + 4 315 + 975 = 14 714 kg

c) Benzen

La temperatura de 40°C întreaga cantitate de benzen netransformat rămîne în gazele reziduale, respectiv 8,14 knol, cantitatea antrenabilă conform presiunii de vapori fiind mult mai mare.

d) Total

— Gaze ce se evacuează în atmosferă :

8,14 (B) + 1499,4 (O_2) + 8400,9 (N_2) + 290,43 (C $_2$) + 406,60 (CG)
+ 736,67 (H_2O) = 11342,14 kmol

Cantitatea de anhidridă maleică obţinută :

	kmol
— din acidul maleic prin deshidratare	: + 54,16
— condensată direct din efluent 108,53 = 54,16	: + 54,37
— pierderi la deshidratare şi distilare	: — 8,53
Total	100,00

8.6.7. Specificaţia produsului. Depozitare, transport

Anhidrida maleică produsă prin procedeele arătate are specificaţia de mai jos :

— Puritate [% gr]	= 99,7
— Punct de topire [°C]	= min. 52,5°C
— Cifră de aciditate [mg KOH/g]	= min. 1140
— Culoare (topitură) [APHA]	= max. 20
— Cenuşe [ppm]	= max. 10
— Fier [ppm]	= max. 5

Anhidrida maleică poate fi determinară cantitativ char în prezenţa acidului maleic. Se foloseşte reacţia dintre anhidridă maleică şi un exceces măsurat de anilină formîndu-se jumătate acid, jumătate anilină. Anilina consumată în reacţie este determinată prin titrare cu acid clorhidric în soluţie de etilenglicol — izopropilalcool, fiind o măsură a anilinei rămase [37]. O altă metodă utilizează un exces măsurat de morfolină, în care caz se produce din anhidrida maleică conţinută jumătate acid, jumătate amidă. Acidul liber şi acidul format din reacţie se neutralizează cu NaOH.

Scanned with OKEN Scanner

Se adaugă disulfură de carbon pentru a converti morfolina nereacționată la acid ditiocarbamic, care se titrează apoi potențiometric cu NaOH în mediu neapos [38].

Anhidrida maleică pură își păstrează proprietățile timp îndelungat la 60°C în atmosferă de azot. Se depozitează în stare topită la 55—65°C în rezervoare din oțel inoxidabil sau aluminiu pur. Ea poate fi transportată la temperatura de 60—80°C în autocisterne sau containere din oțel inoxidabil bine izolate termic. În stare solidă se transportă sub formă de pastile sau brichete. Nu se utilizează sub formă de solzi datorită cantității mari de praf ce se formează. Se ambalează în saci de hîrtie sau polietilenă. Se poate păstra în această formă timp îndelungat în spații uscate.

8.6.8. Caracteristici fizice. Utilizări

Mai jos se prezintă principalele caracteristici fizice ale anhidridei maleice și ale acidului maleic.

	Anhidridă maleică	*Acid maleic*
Forma	Cristale aciculare ortorombice	Cristale prismatice monoclinice
Punct de topire [°C]	52,65	143,5
Densitate 20/20, solid	1,48	1,59
Temperatură de fierbere [°C]	202	—
Entalpie de formare [kcal/mol]	—112,43	—188,95
Căldură de combustie [kcal/mol]	—324,56	—332,29
Căldură specifică [cal/g, °C]		
— stare solidă	0,29	—
— stare lichidă	0,40	—
Căldură de vaporizare [kcal/mol]	13,1	—
Căldură de topire [kcal/mol]	3,26	—
Viscozitate [mPa] la 60°C ; 90°C ; 150°C :	16,1 ; 10,7 ; 6,0	—

Presiunea de vapori a anhidridei maleice :

[°C]	44,0	78,7	11,8	135,8	179,5	202
[m bar]	1,3	13,3	53,3	133,3	533,3	1013,3

Solubilitatea în xileni a A.M. la 29,7°C : 163,2 g/l
Solubilitatea în 100 g apă a ac. maleic la 25°C ; 78,9 g, la 40°C : 112,3 g, la 60° : 148,8 g, la 97,5° :C 392,6 g
Constanta de disociere a acidului maleic la 25°C $k_1 = 1{,}14 \cdot 10^{-2}$
$k_2 = 5{,}95 \cdot 10^{-7}$

Datorită proprietăților sale de acid bibazic cu o dublă legătură, anhidrida maleică este utilizată drept componentă în reacții de policondensare și polimerizare. Se obțin rășini diferite în funcție de tipul alcoolilor polihidrici utilizați pentru esterificare. Rășinile poliesterice obținute din maleat de glicol copolimerizat cu stiren monomer au proprietăți dialectrice bune

Scanned with OKEN Scanner

și o mare rezistență mecanică. Se folosesc impreună cu fibre de sticlă și alte materiale pentru caroserii de automobile, panouri de locuințe, ambarcațiuni, rezervoare pentru produse chimice, conducte, mobilă, valize etc. [39]. Cu terpene, diolefine sau uleiuri formează rășini alchidice, care-și găsesc aplicare ca plastifianți, lacuri, ingrediente pentru cerneluri, vopsele etc.

Prin reacții *Diels — Alder* cu butadiena formează anhidrida tetrahidroftalică care prin hidrogenare conduce la anhidridă hexahidroftalică. De asemeni, cu izopren formează anhidridă metilhexahidroftalică. Aceste produse se utilizează ca ingrediente în fabricarea rășinilor epoxi.

Cantități mai mici de anhidridă maleică se utilizează pentru fabricarea unor insecticide cum sînt: Captan, Malathion. Alchilmaleații se utilizează ca intermediari pentru fabricarea fungicidelor [40]. Din anhidridă maleică se obțin o serie de chimicale ca: acid fumaric, acid succinic, acid tartric. Bisulfitul de sodiu reacționează cu anhidrida maleică pentru a da acid sulfosuccinic — produs de bază în fabricarea de agenți de umidificare. Esterii acidului maleic formează cu bisulfit de sodiu agenți activi de suprafață. Esterii alchilici ai acidului maleic se folosesc ca copolimeri în poliacetat de vinil folosit ca adeziv. Adăugată la uleiuri, anhidrida maleică servește pentru scurtarea timpului de uscare a acestora și îmbunătățirea calității de vopsire a lacurilor. Mulți derivați ai anhidridei maleice au aplicații în fabricarea produselor farmaceutice, chimicale pentru fotografie, ingrediente pentru cauciucuri, aditivi pentru petrol, lubrefianți sintetici [40].

8.6.9. Probleme toxicologice

Anhidrida maleică este un iritant puternic pentru piele, ochi și mucoasele sistemului respirator superior, astfel incit expunerea la vapori și praf trebuie evitată. La concentrații de 2 mg/m³ în aer se simte un miros slab fără ca acesta să conducă la iritații la o expunere de cîteva ore. O concentrație de 6—8 mg/m³ produce o iritare a ochilor după 15—20 minute. Expunerea repetată la concentrații de 5 mg/m³ poate conduce la apariția astmului, astfel încît muncitorii avînd boli astmatice nu vor fi permiși a lucra în atmosferă de anhidridă maleică [41]. Expuneri prelungite conduc la dureri de cap, sîngerări ale nasului și tulburări temporare ale vederii. A fost înregistrat și un caz de edem pulmonar [42].

Acțiunea iritantă a anhidridei maleice este legată de proprietatea sa de a hidroliza în acid maleic. În contact cu pielea produce iritații dureroase, în special dacă pielea este umedă [43]. Este posibilă o sensibilizare a pielii observată la experimente cu animale [44]. Se pot produce dermatite. Este foarte iritantă pentru ochi putînd conduce la conjunctivite și la iritarea corneei dacă persoana nu este imediat îndepărtată. Ingerarea unor cantități mici de anhidridă maleică poate provoca moartea [45]. Doza letală pentru șobolani LD_{50} este de 400—800 mg/kg.

Acidul maleic are o toxicitate asemănătoare cu cea a anhidridei maleice. Ca și aceasta produce iritații ale pielii și mucoaselor. O caracteristică a acidului maleic (și indirect a anhidridei) este acțiunea sa asupra

Scanned with OKEN Scanner

rinichilor. Concentrații de 200 mg/kg la șobolani intraperitoneal au condus la dereglări funcționale ale rinichilor. Aceste dereglări funcționale conduc la oameni la așa zisul „*Sindrom Fanconi*" [46]. Această dereglare se referă la funcția de secreție și de schimb material al rinichiului. Această vătămare se datorește faptului că acidul maleic trece prin membranele celulelor rinichiului și la nivelul celular reacționează cu grupele SH ale peptidelor și proteinelor conducînd astfel la dereglarea diferitelor sisteme enzimatice [47].

8.6.10. Derivați ai anhidridei maleice

În figura 8.26. se prezintă schema derivaților anhidridei maleice.

Acid fumaric. Se obține prin izomerizarea termică [48] sau catalitică a acidului maleic. Drept catalizatori se folosesc : acizi minerali (de exemplu HCl) [49], compuși cu sulf ca tiocianați, tiazoli, tiosemicarbazide, tiouree [50]. Se supun izomerizării soluții apoase de acid maleic cu concentrația de min. 40% de la fabricarea anhidridei maleice sau ftalice. Acidul fumaric precipită din mediul apos și este separat prin filtrare, apoi uscat și purificat prin recristalizare și tratare cu cărbune activ. Se poate obține acid fumaric direct prin oxidarea benzenului, fără faza intermediară de acid maleic, dacă efluentul gazos se spală cu o soluție apoasă de HCl. Se mai poate obține prin fermentarea glucozei sau a melasei.

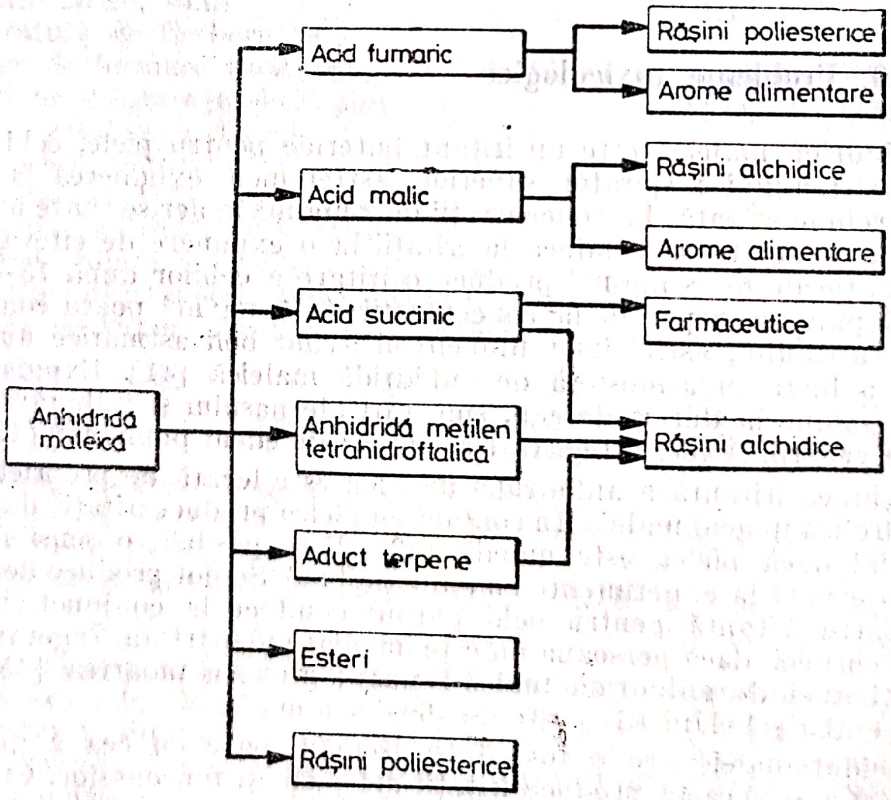


Fig. 8.26. Derivații anhidridei maleice.

Se utilizează adesea ori în locul acidului maleic pentru fabricarea rășinilor poliesterice, oferind acestora o mai bună duritate [51].

Acidul fumaric nefiind deloc toxic, se utilizează la acidularea băuturilor răcoritoare, a jeleurilor, vinurilor, fiind mai eftin decît acidul citric. Pentru a-i mări solubilitatea se pot adăuga cantități mici de substanțe active de suprafață [52].

Acid malic (hidroxisuccinic). Se obține prin hidratarea acidului maleic sau fumaric la temperaturi și presiuni ridicate, în prezență de NaOH [54], diferiți catalizatori metalici [55] sau necatalitic [56]. Un brevet japonez descrie producerea acidului malic prin hidratarea directă a acidului maleic la 180°C și 10—15 bar [57]. Prin biosinteză se obține utilizînd o enzimă „*fumarase*" care se găsește într-o specie de *Lactobacillus*. [58].

$$\begin{array}{l} HO-CH-COOH \\ \quad | \\ H_2C-COOH \end{array}$$

Acidul malic are aromă de fructe cum sînt mere, pere și cireșe [59]. Se utilizează într-un domeniu restrîns în industria alimentară ca aromă de fructe. În stare naturală se găsește în coaja de portocală. Poate fi încorporat în tutun pentru a-i da acestuia o aromă deosebită [60]. A fost folosit în tablete pentru albirea dinților [61]. Sarea de sodiu a acidului malic ar fi indicată în bolile hepatice și drept codiment în dietele fără sare întrucît aroma sa ar fi apropiată de a clorurii de sodiu [61].

Acid succinic ($HOOC-CH_2=CH_2-COOH$) se obține prin hidrogenarea anhidridei maleice sau acidului fumaric cu hidrogen gazos în prezență de catalizator Ni — *Raney* sau Pd coloidal sau prin reducere cu acid sulfuric și zinc sau reducere catalitică. O altă cale de obținere a acidului succinic este oxidarea cu HNO_3 a butandiolului, acidului butiric sau γ-butirlactonei [62]. Cantități mici se formează la oxidarea ciclohexanului la acid adipic. Alte metode de oxidare includ tratarea acidului glutamic sau butiraților cu apă oxigenată. Acetilena și derivați substituiți ai acesteia (etil, fenil sau difenil acetilenă) reacționează cu oxid de carbon și apă la temperaturi ridicate (200—250°C) și presiuni de 30—500 at în mediu acid pentru a da acid succinic. Randamentul în acid succinic este în acest caz de 75—80% raportat la acetilenă [53]. Alte metode folosesc reacția dintre oxid de carbon și etilenglicol sau acid acrilic în oleum, reducerea acidului malic sau tartric cu acid iodhidric [64].

Acidul succinic se utilizează pentru fabricarea de adezivi (anhidridă succinică cu glicerină), rășini alchidice, elastomeri (anhidridă succinică prin condensare cu glicoli, dialilsuccinat cu *1, 3*-butadienă), aditivi pentru lubrifianți (anhidridă alchensuccinică), pesticide (dialchilsuccinat și derivații N, N'-dialchil ai ac. succinic), produse farmaceutice (succinat de sodiu se folosește ca antidot împotriva otrăvirii cu barbiturice, sărurile de Ca ale esterului benzil se folosesc ca antispasmic și în tratamentul reumatismului), chimicale pentru fotografie, plastifianți, agenți activi de suprafață, fibre sintetice (poliesteri, poliamide și acid succinic), în industria pielăriei, pentru flotare, ca material filtrant.

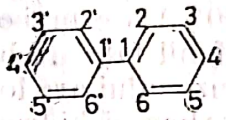
Scanned with OKEN Scanner

1. Faith, W., Keyes, D., Clark, R. — *"Industrial Chemicals"*, Ed. 3-a, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1965, p. 497.
2. Emmet, P. H. — *"Catalysis"*, vol. 7, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1960, cap. 3.
3. Burney, D., ş.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 954 385 (1960), Standard Oil Co.
4. Dmuchovsky, B., ş.a. — In : J. Catalysis, 4, 1965, p. 291.
5. Dreibelbis, J. — Brevet S.U.A., nr. 3 005 831 (1961), Pittsburg Chemical Co.
6. * * * — In : Chem. Eng. 26 nov. 1972, p. 64—65.
7. Jewett, J. — Brevet S.U.A. nr. 2 989 545 (1961), American Cyanamid Co.
8. Kerr, R. — Brevet S.U.A. nr. 3 156 705 — 707 (1964), Petro — Tex Chemical Corp.
9. * * * — In : Chem. Eng., 16 iul, 1973, p. 27.
10. * * * — DOS 2 165 323 (1971), Mitsubishi.
11. * * * — In : E.C.N. nr. 14, 5 apr. 1971, p. 31. şi nr. 15, 12 apr. 1971, p. 58—59.
12. Fontana, L. — In : Chimia, 31 (7), 1977, p. 274—275.
13. * * * — In : E.C.N. nr. 630, 1974, p. 30.
14. * * * — In : Chem. Mark. Rep., 26 iun. 1973, p. 4.
15. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 142.
16. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1983, p. 109.
17. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 642 829 (1980), U C B S A.
18. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1974, p. 116.
19. * * * — In : Informations Chimie, ian. 1975.
20. * * * — In : Hydr. Proc., 8 aug. 1975, p. 107.
21. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 109.
22. Sweney, M. — Brevet S.U.A. nr. 2 762 449 (1953) United Engineers and Constructors.
23. * * * — DAS 1 468 586, Halcon .
24. Vogler, C. E., ş.a. — In : J. Chem. Eng., 8 (4), 1963, p. 620—623.
25. * * * — DOS 2 658 191 (1976), Chevron Res. Co.
26. * * * — DT 833 039 (1950), Reichold Chem. Inc.
27. * * * — DOS 2 003 684 (1970), UCB.
28. Lohbeck, K. — In : Erdoel Kohle Petrochem., 1, 1976, p. 320—327
29. * * — DT 2 016 336 (1970), VEBA — Chemie A.G.
30. Fontana, L. — In : Chimia, 31 (7), 1977, p. 274—275
31. * * — DOS 2 165 323 (1971), Mitsubishi.
32. Seeboth, M. ş.a. — In : Chem. Techn. Leipzig, 28 (12), 1976, p. 730
33. Lenz, G. — In : Chem. Anlagen Verfahren, 76 (7), 1976, p. 27—29
34. Schwartz, E. — In : Ind. Eng. Chem., 49, 1957, p. 432
35. Robinson, W. — Brevet S.U.A. nr. 3 106 569 (1963), Monsanto
36. Darby, J. — Brevet S.U.A. nr. 2 674 582 (1954), Monsanto
37. Siggia, S., Hanna, J. — In : Anal. Chem. 23, 1951, p. 1717
38. Critchfield, F., Johnson, J. — In : Anal. Chem., 28, 1956, p. 430
39. Brockmoeller, F. — In : Kunststoffe, 61, 1971, p. 991
40. Aschcroft, W., Clifford, I. — In : Chem., Prod., 11, 1961
41. Luskin, L. S. — *"Functional Monomers"* Marcel Dekker, New-York, 1974, p. 377
42. Ullman — *"Encyclopadie der technischen Chemie"* vol. 16, Verlag Chemie, Weinheim — New-York, 1978, p. 413
43. Patty, F. A. — *"Industrial Hygiene and Toxicology"*, vol. 2, Interscience Publicers, New-York, — London, 1963, p. 1820
44. Henschler, D. — *"Gesundheitsschadl. Arbeitsloffe"*, Verlag Chemie, Weinheim, 1971
45. Sax, N. — *"Dangerous Properties of Industrial Materials"*, ed. 2, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1963
46. Rosen, V. J., ş.a. — In : Lab. Invest., 28, 1973, p. 446
47. Nigrovic, V., ş.a. — In : J. Pharmacol. Exp. Ter., 187, 1963, p. 620
48. * * — Brevet S.U.A. nr. 2 816 922/3 (1954), California Res. Corp
49. * * — Brevet S.U.A. nr. 2 393 352 (1942), Allied Chem. Corp
50. * * — Brevet S.U.A. nr. 2 454 385/7 (1946), United Rubber Comp
51. Peter, R. C. — In : Ind. Chem., 31, 1955, p. 564
52. * * — Brevet S.U.A. nr. 3 470 213 (1966), Chevron Res. Comp
53. Erickson, L. E., Alberty, R. A. — In : J. Phys. Chem., 63, 1959, p. 705

Scanned with OKEN Scanner

54. Reznicov, I. G., Grudev, I. L. — Brevet U.R.S.S. nr. 105 540 (1957)
55. Weizmann, A. — Brevet Anglia nr. 476 109 (1937)
56. Yoshida, T., ș.a. — J. Chem. Soc. Japan, 53, 1950, p. 361
57. Saito, K., ș.a. — Brevet Japonia nr. 4 360 (1950)
58. Kakuo, K., ș.a. — In : J. Gen. Appl. Microbiol. 6 (2), 1960, p. 108
59. * * — In : Food Process. Packaging, 26 (1), 1965, p. 101
60. Frankenburg, W. G., Waltz, P. H. — Brevet S.U.A. nr. 2 955 601 (1960)
61. * * — In : Mfg. Chemist Aerosol News, 35 (12), 1964, p. 56
62. Brown, G. P., ș.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 771 482 (1956), Gulf
63. Natta, G., Pino P. — Brevet S.U.A. nr. 2 851 456 (1958), Lonza
64. Weintraub, ;., ș.a. — In : Chem. Ind. (London), 1965, p. 185

8.7. DIFENIL



Difenilul este cel mai important din seria fenilderivaților benzenului. Difenilul sau bifenilul a fost descoperit prima dată de *Fittig* în 1862 prin reacția dintre brombenzen și sodiu metalic. În 1867 a fost identificat de *Bertelot* ca produs principal la trecerea vaporilor de benzen printr-un tub fierbinte, iar în 1875 *Büchner* l-a descoperit în gudroanele de la distilarea cărbunilor.

8.7.1. Procedee de fabricație

Defenilul se fabrică prin dehidrogenarea termică a benzenului. O altă sursă de definil sînt procedeele de dezalchilare la temperaturi ridicate în vederea obținerii benzenului sau naftalinei, unde defenilul se obține ca produs secundar [1]. Din 1964, difenilul a fost obținut la oxidarea parțială a benzenului la fenol [2]. Benzenul poate fi oxidat la fenol și difenil cu apă oxigenată ca oxidant [3].

Se mai poate obține din gudroanele de la distilarea cărbunilor și anume din fracția cu interval de fierbere 230—270°C [4].

O serie de alte sinteze conduc la obținerea difenilului sau a derivaților săi cum ar fi :

— încălzirea halogenbenzenilor cu cupru [5];

— reacția *Diels — Alder* dintre stiren și butadienă care conduce la *1, 2, 5, 6*-tetrahidrodifenil [6];

— oxidarea benzenului în fază lichidă cu oxigen la 100°C în acid acetic cu catalizator de Pb [7];

— încălzirea halogenurilor de arilmagneziu cu săruri de Cu (II) [8]. Astfel, cantități molare de bromură de fenilmagneziu (C_6H_5 MgBr) cu brombenzen (C_6H_5 Br) în prezență de săruri de Co dau difenil în proporție de 83% [9];

— reacția dintre fenillitiu [10] și fluorbenzen sau oxigen [11];
— descompunerea tetrafenilplumbului la 250°C (reacția este cantitativă) [12];
— reacția dintre cupru sau zinc și soluții apoase alcoolice de săruri de benzendiazoniu [13];
— descompunerea termică a dibenzoilperoxidului (C_6H_5—COOOOC—C_6H_5) [14];
— descompunerea nitroacetanilidei ($C_6H_5N(NO)COCH_3$) conduce la randamente în difenil de 80% [15].

Aceste sinteze se aplică doar pe scară mică, în laborator. Pe cale industrială difenilul se produce prin dehidrogenarea benzenului în fază de vapori încălzit la temperatura de 750—800°C într-un reactor de cupru la presiune obișnuită și timp de contact de 2—3 s [16]. După separarea hidrogenului format și distilarea benzenului nereacționat, din condensat se separă prin fracționare un produs cu 70% difenil pur (calculat la o conversie a benzenului de 85—90%). Se mai obțin circa 18% terfenil și alți polifenoli. Randamentul în difenil față de benzen este de 80—85%. Dacă reacția de dehidrogenare a benzenului are loc în fază eterogenă gaz—solid, benzenul se descompune în carbon și hidrogen. Reacția de descompunere este catalizată de metale, în special Ni și Fe.

Primele reactoare utilizate conțineau baie de plumb topit la 700°C, în care se barbotau vaporii de benzen [17]. S-au folosit, de asemenea, reactoare cu săruri topite amestec de $CaCl_2$ și NaCl) [18] sau cu rezistențe electrice confecționate din materiale cu activitate catalitică scăzută ca grafit sau aliaje de cupru [19], cu viteze mari ale vaporilor pentru a obține transfer termic bun și timp de staționare scurt. Pentru a reduce activitatea catalitică a suprafeței metalice a reactorului, s-a propus formarea de carburi, nitruri sau oxizi [20]. Adăugarea unor mici cantități de compuși cu sulf (CS_2) la benzen micșorează, de asemenea, descompunerea benzenului prin reducerea acțiunii catalitice a metalului (se formează un strat de sulfură de Ni sau Fe) [21]. Substanțe conținînd oxigen ca metanol, etanol sau acetonă au un efect asemănător [22]. Introducerea de abur în vaporii de benzen reduce formarea carbonului și elimină înfundarea reactorului [22]. Aburul se încălzește separat la 1 000°C și apoi este amestecat de vaporii de benzen la 650°C. În acest fel se elimină complet contactul benzenului cu suprafețe fierbinți [23]. În mod similar se pot amesteca vapori de benzen cu gaze de ardere a metanului.

S-au propus catalizatori cum ar fi oxizi metalici [24] sau adaos de iod [25], dar este îndoielnic că prezența lor ar îmbunătăți performanțele. A fost propus și un reactor în pat fluidizat de nisip [26].

În S.U.A. principalii producători de difenil folosind acest procedeu sînt *Dow Chemical Co.* și *Monsanto.*

8.7.2. Separarea difenilului de la dezalchilarea toluenului

Difenilul se separă din fracția toluenică de reciclu ce rezultă ca produs de blaz la fracționarea benzenului brut]27]. Cantitatea de difenil în această fracție reprezintă circa 3%. La o capacitate de 40 000 t/an benzen,

Scanned with OKEN Scanner

se poate recupera circa 500 t/an difenil. Pentru separarea difenilului din fracţia toluenică se utilizează un „tren" de coloane conform schemei din figura 8.27. În prima coloană se separă pe vîrf toluenul, care se recirculă la dezalchilare. Produsul de blaz — difenilul brut — este apoi supus fracţionării în 3 coloane succesive în care se separă fracţia xilenică, care se recirculă la dezalchilare, naftalina şi difenilul. Ultimile 2 coloane funcţionează sub vid. Încălzirea blazului coloanelor se face cu agent termic (difil), iar condensarea vaporilor cu apă caldă (peste 80°C) pentru a evita congelarea produselor.

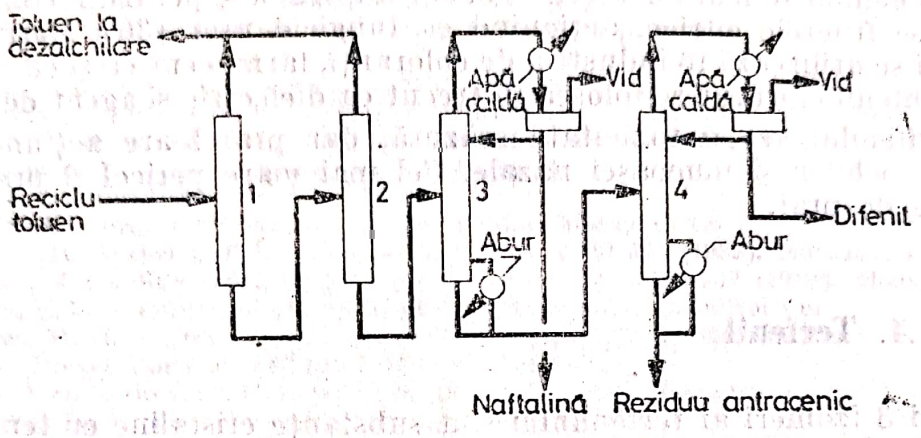


Fig. 8.27. Schema de obţinere a difenilului din reciclul de la dezalchilarea toluenului : *1* — coloană separare toluen ; *2* — coloană separare fracţie xilenică ; *3* — coloană separare naftalină ; *4* — coloană separare difenil.

Concomitent cu difenilul se obţine şi naftalină. Raportul naftalină/difenil este de circa 0,4/1. Difenilul se poate obţine ca topitură sau solzificat cu punct de topire — 68°C şi concentraţie de — 99,5%. Consumul de energie pe tona de difenil este destul de ridicat (25 t abur, 1300 kWh energie electrică şi 6,5 Gcal combustibil).

8.7.3. Caracteristici fizice. Utilizări

Difenilul se prezintă sub formă de foiţe strălucitoare incolore. Este insolubil în apă, dar se dizolvă în alcool, eter, benzen şi alţi solvenţi organici. Caracteristicile principale ale difenilului sînt :

— Temperatura de topire [°C] : 69,5
— Temperatura de fierbere la 21 mbar [°C] : 145
— Densitate (solid) : 1,156
— Densitate (lichid) : 0,9896
— Temperatura critică [°C] : 526,7
— Presiunea critică [bar] : 40,5

Este o hidrocarbură foarte stabilă în orice atmosferă chiar la temperaturi de peste 320°C. Datorită acestei stabilităţi termice ridicate, viscozităţii relativ scăzute a vaporilor săi şi căldurii specifice mari se utilizează ca agent de încălzire. Nu se utilizează singură însă din cauza punctului de congelare ridicat. Amestecuri de 26,5% difenil ($C_6H_5—C_6H_5$) şi 73,5%

Scanned with OKEN Scanner

difenileter ($C_6H_5—O—C_6H_5$) se folosesc ca agent termic sub denumirea de *Dowtherm* în S.U.A. și *Difil* în Europa [28]. Aceste amestecuri se pot utiliza în domeniul de temperaturi de 250—360°C (prin condensarea vaporilor la presiuni pînă la 9 bar). Dacă se adaugă mult terfenil în amestec, domeniul de temperaturi poate fi extins pînă la 425°C [29]. Prezintă dezavantajul că topirea produsului solid are loc cu creșterea volumului, iar pe de altă parte, viscozitatea scăzută a topiturii conduce la pericolul scăpărilor prin neetanșeități. Lichidul este inflamabil, iar la temperaturi mai mari de 400°C se descompune termic.

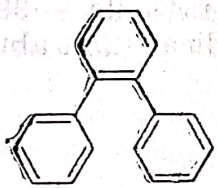
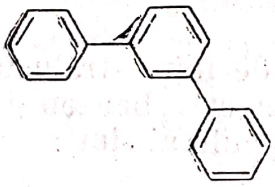
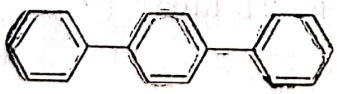
Defenilul se mai folosește ca agent impregnant pentru hîrtia cu care se învelesc fructele citrice, acționînd ca fungicid ușor [30]. Derivații difenilului se utilizează în industria de coloranți, farmaceutică și ca antidăunători. Difenil clorurat se folosea în trecut ca dielectric și agent de înmuiere.

Difenilul are o toxicitate scăzută, dar praful are acțiune iritantă asupra ochilor și mucoasei nazale. Cel mai mare pericol îl prezintă exploziile de praf.

8.7.4. Terfenil

Cei 3 izomeri ai terfenilului sînt substanțe cristaline cu temperatură de fierbere ridicată. Ei se obțin prin distilarea fracțiunilor cu punct de fierbere ridicat de la piroliza benzenului.

Mai jos se prezintă caracteristicile fizice ale acestor 3 izomeri.

	Formula	P_f[°C]	P_c[°C]	Densitate
o – Terfenil		232	59	1,166
m – Terfenil		369	87	—
p – Terfenil		383	210	—

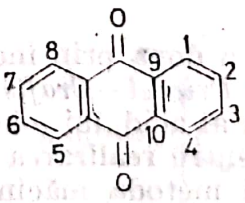
Amestecul de terfenil după clorurare se folosește ca material izolant electric. Dintre polifenoli superiori mai important este *1, 3, 5* trifenilbenzenul, care se obține prin condensarea a 3 mol de acetofenonă prin eliminarea de apă. Este o substanță solidă cu temperatura de congelare 174°C.

Scanned with OKEN Scanner

1. * * — In : Hydr. Proc., Petrol. Rafiner, 11, 1963, p. 204
2. Dundel, B. — Brevet S.U.A. nr. 3 133 122 (1964)
3. Vaughn, W. E., ș.a. — Brevet S.U.A. nr. 2 818 441 (1957) Shell Chemical
4. Winkler, H. — *"Der Steinkohlenteer"*, Gluckauf, Essen, 1951, p. 143
5. Ullman, F. — In : Justus Liebigs Ann. Chem., 48, 1904, p. 332
6. Alder, K. — In : Ber. Deutsch. Chem. Ges., 71, 1938, p. 379
7. * * — DT nr. 2 039 904 (1970), Asahi Kasei Kogyo
8. Gardner, J. H., Bergstrom, P. — In : J. Am. Chem. Soc., 51, 1929, p. 3375
9. Karash M. S. — In : J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p. 2305
10. Wittig, G. — In : Ber. Deutsch, Chem. Ges, B 73, 1940, p. 1193
11. Muller, E. — In : Ber. Deutsch, Chem. Ges., B 72, 1939, p. 273
12. Dull, M. — In : J. Am. Chem. Soc., 55, 1933, p. 4328
13. Gutlermann L. Ehrhardt, R. — In : Ber. Deutsch. Chem. Ges., 23, 1890, p. 1226
14. Gelissen, H., Hermans, P. H. — In : Ber. Deutsch. Chem. Ges., 58, 1975, p. 285
15. Butterworth, E. — In : J. Chem. Soc., 1938, p. 116
16. p * * — Bios Final Rep. nr. 1 787 Baye
17. Scott, T, J. — Brevet S.U.A. nr. 1 894 283 (1933), Monsanto Co.
18. Durgin, C. B., Warren, T. E. — Brevet S.U.A. nr. 1 891 514 (1932), Monsanto Co.
19. Saunders, J. H., Slocombe, R. J. — Brevet S.U.A. nr. 2 702 307 (1964), Monsanto Co.
20. Prutton, C. F. — Brevet S.U.A. nr. 2 208 517 (1940), Dow Chemical Co.
21. Williams, W. H. — Brevet S.U.A. nr. 1 978 069 (1934), Dow Chemical Co.
22. * p p — Brevet Italia nr. 586 113 (1962), Montecatini
23. Reilly, J. H. — Brevet S.U.A. nr. 1 938 609 (1933), Dow Chemical Co.
24. Andrianov, K. A., ș.a. — Brevet U.R.S.S. nr. 51 420 (1937)
25. Wibaut, J. P. — In : Recl. T4av. Chem., Olanda, 53 (4), 1934, p. 584
26. Holzrichter, H. ș.a. — Brevet R.F.G. nr. 1 012 595 (1956), Bayer
27. Ullman — *"Encyclopädie der technischen Chemie"*, Verlag Chemie, Weinheimü/Bergstr., vol. 19, p. 680
28. Măcriș, V. — *„Ingineria derivaților etilenei și propilenei"*, *vol.* 1, *Derivații etilenei*. Ed. Tehnică, Buc., 1984, p. 680
29. Browlie, D. — In : Steam Eng., 9, 1940, p. 134
30. Farkaș, A. — Brevet S.U.A. nr. 2 265 522 (1941)

8.8. ANTRACHINONA

A fost obținută prima dată încă în 1835 prin oxidarea antracenului. Numele derivă din grecescul, *„anthra"* care înseamnă cărbune — sursa de obținere a antracenului. Este cunoscută ca *9, 10*-dihidro-*9, 10*-dioxiantracen. Pozițiile 1, 4, 5 și 8 se referă la izomerul α, iar 2, 3, 6 și 7 la β.

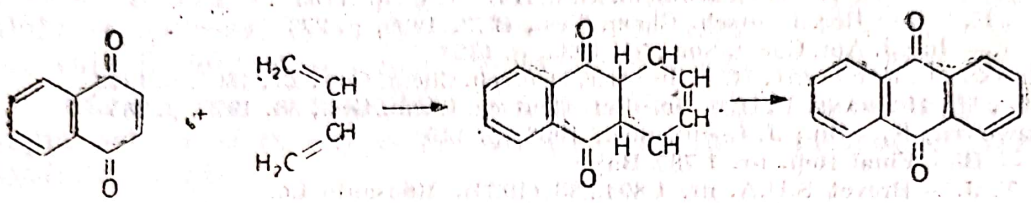


Deși cunoscută de multă vreme, importanța sa a crescut cînd *Graebe* și *Liebermann* au găsit în 1869 că alizarina — unul din coloranții cunoscuți

încă în antichitate — este un dihidroxiderivat al antrachinonei. În prezent antrachinona este unul dintre cei mai importanţi intermediari în industria de coloranţi organici.

8.8.1. Procedee de fabricaţie

Deşi *Diels* şi *Alder* au sintetizat antrachinona încă în 1928 prin reacţia dintre butadienă şi *1, 4*-naftochinonă ca urmare a reacţiei :

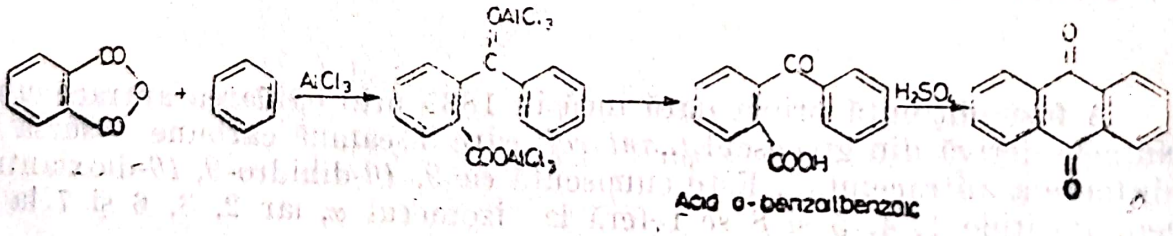


(8.43)

acest procedeu nu a fost industrializat din cauza costului ridicat al naftochinonei. În 1953 *American Cyanamid* a găsit că este posibil a produce economic antrachinonă prin acest procedeu utilizînd direct amestecul de naftalină, anhidridă ftalică şi naftachinonă ce rezulta prin oxidarea naftalinei, în care naftachinona nu reprezenta decît circa 15%. Totuşi procedeul nu a fost industrializat.

Pentru producerea industrială a antrachinonei cel mai important procedeu este sinteza din anhidridă ftalică şi benzen. Alte procedee se referă la oxidarea antracenului sau *1*-metil-*3*-fenil indanului. În 1973 a mai fost anunţat un procedeu de sinteză care pleacă de la naftalină şi o dienă [1].

a) **Sinteza din anhidridă ftalică şi benzen.** În prima fază are loc condensarea benzenului cu anhidridă ftalică conform reacţiei *Friedel—Crafts* în prezenţă de clorură de aluminiu anhidră pentru a da acid o-ben-



(8.44)

zoilbenzoic, care în treapta a doua prin încălzire cu acid sulfuric concentrat se ciclizează. În reacţia *Friedel—Crafts* se formează mai întîi un complex cu clorura de aluminiu al acidului *o*-benzoilbenzoic care se solidifică în toată masa de reacţie. Pentru realizarea acestei prime faze există două metode : metoda solvent şi metoda măcinării. În ambele se operează discontinuu.

În *metoda solvent* se lucrează cu un exces mare de benzen într-un reactor din fontă prevăzut cu manta de încălzire şi răcire şi cu un sistem

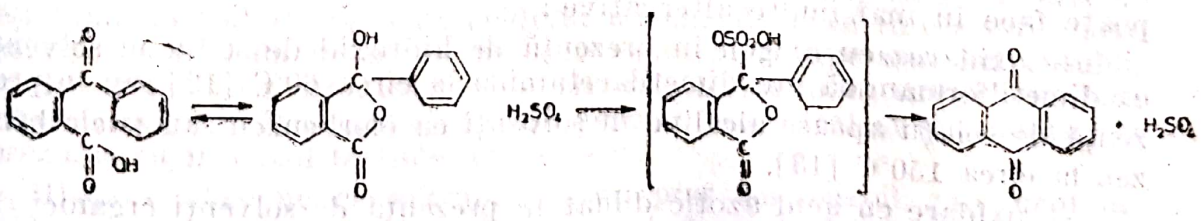
Scanned with OKEN Scanner

de condensare pentru a preveni degajarea în atmosferă a acidului clorhidric generat. În amestecul de clorură de aluminiu și benzen se introduce anhidridă ftalică sub agitare continuă. Temperatura se menține la 50—60°C pînă cînd degajarea de acid clorhidric scade simțitor. Întreaga masă se introduce apoi într-un reactor din material antiacid în care se găsește acid sulfuric diluat, unde complexul de clorură de aluminiu se descompune dînd o soluție de acid *o*-benzoilbenzoic în benzen și o soluție apoasă de săruri de aluminiu care se separă. Prin tratare cu soluție de carbonat de sodiu se obține o soluție apoasă a sării de sodiu a acidului *o*-benzoilbenzoic. Benzenul se separă și se recirculă, iar stratul apos alcalin se tratează cu un acid mineral pentru a precipita acidul *o*-benzoilbenzoic. Acesta se filtrează în filtre-presă și se spală cu apă pentru îndepărtarea acidului mineral. Se obțin randamente de peste 95% acid *o*-benzoilbenzoic de mare puritate [2].

În *metoda măcinării* reactanții se introduc în raport aproape stoichiometric, cu un mic exces de benzen (raport molar anhidridă ftalică/benzen/$AlCl_3$ de 1/1/2). Se lucrează în mori cu bile sau în reactoare cu agitator orizontal puternic la temperatura de 45°C. Masa eterogenă lichidă, prin degajarea treptată a acidului clorhidric devine viscoasă și în final sub formă de pulbere. După degajarea a jumătate din acid clorhidric reacția este terminată și masa de reacție, după răcire, este introdusă în acid diluat. Se separă acid *o*-benzoilbenzoic, care se spală și se usucă. Randamentele obținute sînt tot de 95%. Acidul *o*-benzoilbenzoic cristalizează din apă cu 1 mol de apă de cristalizare sub formă de cristale triclinice, cu punct de congelare 94°C [3] [4].

În faza a doua complexul de clorură de aluminiu format în prima fază poate fi transformat în antrachinonă prin încălzire la 200°C și eliminarea a 1 mol de HCl. În practică însă se pornește de la acidul *o*-benzoilbenzoic. Acesta se dizolvă într-o cantitate de 4—5 ori mai mare de acid sulfuric de 95—98% și se încălzește pînă la 120—140°C. Durata de încălzire depinde de concentrația acidului sulfuric și de temperatură. În general, cu cît acidul sulfuric este mai puțin concentrat, temperatura trebuie să fie mai ridicată și invers [5]. După terminarea reacției, antrachinona se spală cu apă, se filtrează și se usucă. O parte din produs poate fi obținut în formă cristalizată prin răcirea soluției de reacție. Antrachinona în soluție de acid sulfuric poate fi utilizată „*în situ*" la fabricarea benzantrenului sau la acizi antrachinonsulfonici [6] prin ajustarea concentrației acidului.

Închiderea inelului cu o grupă cetonică este neuzuală. S-au elaborat mai multe teorii pentru a explica mecanismul reacției. Una din ele ia în considerație formarea unui intermediar de 3-fenilftalidil sulfat [7]:



(8.45)

b) **Oxidarea antracenului.** Oxidarea antracenului se poate realiza cu acid cromic, cu aer sau cu acid azotic. Le vom examina pe rînd.

Oxidarea cu aer. Are loc în fază gazoasă. Ca și în cazul oxidării naftalinei sau *o*-xilenului la anhidridă ftalică, se utilizează drept catalizatori compuși cu vanadiu, respectiv vanadat de fier [8] sau săruri alcaline ale acidului vanadic [9]. Conversia antracenului este practic cantitativă și ca produs secundar se formează anhidridă ftalică, care se separă ușor.

Antracenul este vaporizat cu un amestec abur-aer și introdus cu o temperatură de 325°C într-o sobă de contact cu catalizator în mai multe straturi. Cantitatea de aer ce se introduce suplimentar trebuie astfel dozată, încît amestecul să se afle în afara limitelor de explozie. Pentru preluarea căldurii de reacție sînt prevăzute țevi cu circulație de apă sub presiune. Gazele de la oxidator trec în turnuri de răcire și camere de sublimare. Se obține antrachinonă de puritate 99,6%. Activitatea catalizatorului scade în timp. Aceasta se observă prin creșterea randamentului în anhidridă ftalică și scăderea celui de antrachinonă. Pentru reactivarea catalizatorului, se introduc în aerul de oxidare cantități mici de amoniac sau se spală catalizatorul cu soluții alcaline diluate [10].

O instalație folosind acest procedeu a fost construită de *Aziendi Colori Nationali Affini* la Milano.

Oxidarea cu acid cromic este un procedeu clasic, discontinuu, care se folosește și în prezent. Antracenul de puritate 94—95%, fin măcinat, se introduce cu apă într-un reactor cu agitare, plumbuit și căptușit cu cărămidă antiacidă. Pentru oxidare servește un amestec de acid sulfuric 48% și bicromat de sodiu 20%. Reacția începe la 50—60°C. Oxidarea durează 30—35 ore, iar excesul de agent de oxidare se reduce cu bisulfit. Amestecul de reacție se filtrează pe filtre *Nutsche* cu agitare, se spală cu apă și se filtrează din nou pe filtre celulare, apoi se usucă. Se obține circa 1,15 kg. antrachinonă/kg antracen.

Oxidarea cu acid azotic. În acest procedeu se lucrează în mediu de solvent organic, ca de exemplu triclorbenzen [11]. Antracenul se dizolvă în triclorbenzen la 85—110°C și este oxidat cu acid azotic de 35%. Antrachinona formată cristalizează și se separă prin filtrare. Apele mume, după adăugarea de antracen, pot fi refolosite.

c) **Oxidarea *9, 10*-dihidroantracenului.** În acest procedeu se pornește tot de la antracen care este hidrogenat selectiv pe un catalizator de sulfură de molibden la *9, 10*-dihidroantracen. În condițiile acestei hidrogenări fenantrenul și carbazolul rămîn practic netransformați și se separă la baza coloanei de distilare în vid a produsului de reacție. *9, 10*-Dihidroantracenul, care mai conține circa 1% dihidrofenantren, este apoi oxidat în fază lichidă la antrachinonă. Ca și în cazul antracenului, oxidarea se poate face în mai multe alternative:

— oxidarea cu oxigen în prezență de hidroxid de sodiu în solvenți ca dimetilformamidă sau dimetilacetamidă la circa 60°C [12] sau în prezență de soluții apoase alcaline în solvenți ca clorbenzen sau triclorbenzen la circa 150°C [13].

— oxidare cu acid azotic diluat în prezență de solvenți organici ca clorbenzen sau triclorbenzen [14].

Scanned with OKEN Scanner

La oxidarea cu oxigen se formează mai întîi un carbanion al *9, 10*-dihidroantracenului care apoi reacţionează cu oxigenul pentru a da antrachinonă. Cantitatea de solvent este astfel aleasă, încît dihidroantracenul să fie complet solubil. Antrachinona formată se poate separa prin filtrare la temperaturi scăzute. Se obţin randamente de 85—90%, iar puritatea antrachinonei este de 97—99%.

d) **Oxidarea 1 metil — 3 fenil indanului.** În acest procedeu se porneşte de la stiren care este dimerizat în prezenţă de catalizatori acizi ca: acid sulfuric, acid fosforic [15] sau acid boric [16] la *1, 3*-difenilbutenă-care se ciclizează apoi la *1*-metil-*3*-fenil-indan pe acelaşi catalizator. Randamentul este de 85—90%.

Oxidarea *1*-metil-*3*-fenil-indanului la antrachinonă se poate realiza, în fază gazoasă sau lichidă [17].

În fază gazoasă oxidarea se face cu aer [18] în prezenţă de catalizatori compuşi de vanadiu, respectiv V_2O_5 cu alţi oxizi ca oxid de taliu sau antimoniu, ca şi în cazul oxidării antracenului [19]. Se obţin randamente de circa 75%. Rezultă şi produşi secundari, astfel încît este necesară purificarea ulterioară a produsului.

În fază lichidă oxidarea se poate face cu diferiţi agenţi ca: acid azotic diluat, acid cromic sau cu aer în prezenţă de săruri de metale grele şi ioni de Br, în acid acetic ca solvent. Se obţine şi în acest caz ca produs principal acid *o*-benzoilbenzoic, care se separă prin aceleaşi tehnici ca şi în cazul procedeului din benzen şi anhidridă ftalică descris la pct. a). Acesta este apoi ciclizat la antrachinonă cu acid sulfuric concentrat. Se obţin randamente în antrachinonă de aprox. 55%. Rezultate mai bune s-au obţinut utilizînd ca agent de oxidare bioxid de azot în prezenţă de bioxid de seleniu [20]. Se lucrează în triclorbenzen ca solvent la circa 160°C.

8.8.2. Comparaţia procedeelor

Procedeul din benzen şi anhidridă ftalică este utilizat în ţări care nu dispun de o industrie cocsochimică desvoltată — sursa principală de antracen. Materiile prime pentru această sinteză sînt disponibile în cantităţi suficiente, mai ales de cînd anhidrida ftalică se obţine în mod curent prin oxidarea naftalinei sau *p*-xilenului. În acest procedeu se consumă pe tona de antrachinonă circa 1,4 t de clorură de aluminiu şi 5,6 t de acid sulfuric. Cea mai mare parte din antrachinonă produsă în S.U.A. (care se cifrează la ~ 3 000 t/an) se fabrică pe această cale.

Dintre cele două metode de fabricare a acidului *o*-benzoil-benzoic metoda măcinării ar prezenta unele avantaje faţă de metoda cu solvent, deşi randamentul şi calitatea acidului *o*-benzoilbenzoic sînt aproximativ aceleaşi. În metoda măcinării nu este necesară recuperarea solventului, iar descompunerea complexului cu clorură de aluminiu are loc în fază anhidră, astfel încît acidul clorhidric generat este uscat şi nu conduce la coroziune ca în cazul metodei cu solvent.

Dacă se dispune de antracen la un preţ convenabil, procedeul de oxidare a antracenului conduce la un preţ de cost al antrachinonei mai scăzut. Antracenul se obţine din gudroanele de la distilarea cărbunilor

Scanned with OKEN Scanner

în care se găsește în proporție de circa 1,5%. La distilarea acestui gudron rezultă o fracție cu interval de fierbere 300—360°C în cantitate de circa 20%, în care antracenul reprezintă circa 7% (ulei de antracen). Prin răcirea acestui ulei la 20—30°C și centrifugare se obține în proporție de 10—15% o masă cristalină galben-brună ce conține 20—35% antracen, 40—50% fenantren și 12—20% carbazol. Prin cristalizare sau distilare se obține 45—55% antracen brut, care este apoi purificat pînă la 95% prin dizolvare în solvenți selectivi și distilare. Ca solvenți se folosesc: piridină, toluen — acetonă, acetofenonă [21], benzen-metanol [22]. Prețul de cost al antracenului este determinat în mare măsură de utilizarea celorlalți constituienți din uleiul de antracen și în deosebi de fenantren și carbazol.

Dintre procedeele de oxidare a antracenului, oxidarea cu acid cromic este folosită pe scară mai mare și conduce la aproximativ același preț al antrachinonei ca și procedeul de oxidare cu aer. Leșiile de sulfat de crom (III) care rezultă din proces pot fi utilizate în tăbăcărie. Ambele procedee reclamă antracen de puritate (min. 94%). Procedeul de oxidare cu aer are avantajul că antrachinona obținută are o puritate de 99%, fără a fi necesară o purificare ulterioară.

În procedeul de oxidare cu acid azotic se utilizează antracen de aceeași puritate ca și în celelalte procedee. Spre deosebire de procedeul de oxidare cu acid cromic în care antracenul este oxidat în suspensie apoasă, în acest procedeu oxidarea se face în soluție concentrată de antracen în triclorbenzen.

Procedeul pornind de la *9, 10*-dihidroantracen are avantajul că poate utiliza antracen brut, fără o purificare prealabilă. El reclamă însă o fază suplimentară și anume hidrogenarea selectivă a antracenului la *9, 10*-dihidroantracen, ceea ce scumpește investiția și mărește costurile de operare.

Procedeele de oxidare a *1*-metil-*3*-fenil indanului pornesc de la stiren, deci o bază petrochimică. Această fabricație este deci independentă de industria cocsochimică, iar economicitatea procedeului este funcție, în mare măsură, de prețul și disponibilitățile de stiren. *B.A.S.F.* intenționează să construiască în colaborare cu *Sandoz* o instalație pe baza acestui procedeu [17].

8.8.3. Specificația produsului. Caracteristici fizice

Antrachinona poate fi purificată pînă la 99,5% prin recristalizare sau sublimare utilizînd abur supraîncălzit. A doua metodă se utilizează mai ales în S.U.A. Pentru utilizarea ei în scopul producerii acizilor antrachinonsulfonici sau nitroantrachinonici o puritate de 98—99% este suficientă.

Determinarea conținutului de antrachinonă se face prin reducerea ei cantitativă la hidrochinonă. În prezent se utilizează mai ales metoda cromatografică în care eluatul este analizat prin spectrografie în ultraviolet. În procedeele de oxidare cu aer se utilizează gaz — cromatografia, în special pentru determinarea produșilor secundari.

Scanned with OKEN Scanner

Antrachinona cristalizează în cristale aciculare de culoare galben pal. Temperatura de topire este de 287°C, iar cea de fierbere —377°C, la presiune atmosferică. Principalele caracteristici sînt:

— Greutate specifică a cristalelor la 20°C [g/cm³]	:	1,438
— Căldura specifică molară (solid) [J/mol, K]	:	265
— Entalpie de formare [kJ/mol]	:	—179
— Căldura de ardere la 25°C [kJ/mol]	:	—6449
— Căldura de topire la 287°C [kJ/mol]	:	32,57
— Temperatură de inflamare °C]	:	185

Antrachinona este practic insolubilă în apă (0,0006 g/l la 50°C) și puțin solubilă în solvenți organici (alcool, benzen). Solubilitatea în alcool etilic este de 0,05/100 g la 15°C, în toluen de 0,199/100 g la 18°C. Poate fi cristalizată din acid acetic glacial sau solvenți cu punct de fierbere ridicat ca: piridină, anilină, nitrobenzen, formamidă sau dimetilformamidă. Se dizolvă în acid sulfuric concentrat avînd o culoare galbenă pînă la oranj. Solubilitatea crește cu concentrația acidului. În acid fosforic solubilitatea este redusă

Antrachinonă este termic stabilă.

8.8.4. Considerații toxicologice. Utilizări

Antrachinona este inertă din punct de vedere biologic ca urmare a lipsei de solubilitate în apă și în lipoide. Nu este cunoscută LD_{50} pentru antrachinonă. Concentrația de praf admisă în aer este de 10 mg/m³ ca și pentru alte prafuri inerte [23].

Antrachinona servește pentru fabricarea unui număr mare de coloranți. În acest scop este transformată în prima fază în acizi antrachinonsulfonici (*1* și *2*), antrachinondisulfonici (*1*, *5*), *1*-nitroantrachinonă, *1*, *5*-dinitroantrachinonă, *1*, *8*-dinitroantrachinonă, antronă și benzantronă. În etapa a doua, grupele sulfonice și nitro sînt reduse la grupe amino cu amoniac, amine, clor, alcoolat, fenolat. O parte din coloranții antrachinonici se produc din derivați antrachinonici ce nu se obțin din antrachinonă, ci prin alte sinteze.

8.8.5. Derivați ai antrachinonei

Derivații antrachinonei sînt intermediari pentru fabricarea coloranților. Schema de valorificare este prezentată în figura 8.28.

Acizi antrachinosulfonici. Derivații sulfonici ai antrachinonei au o mare importanță datorită abilității grupei sulfo- de a participa la reacții de substituție pentru a da compuși ce nu se pot obține pe altă cale în stare pură, cu randamente mari.

În general grupele de acid sulfonic sînt introduse prin utilizarea acidului sulfuric oleum la anumite temperaturi ce depind de gradul de sulfonare dorit. Se pot utiliza și trioxid de sulf cu aceleași rezultate. Se ușu-

Scanned with OKEN Scanner

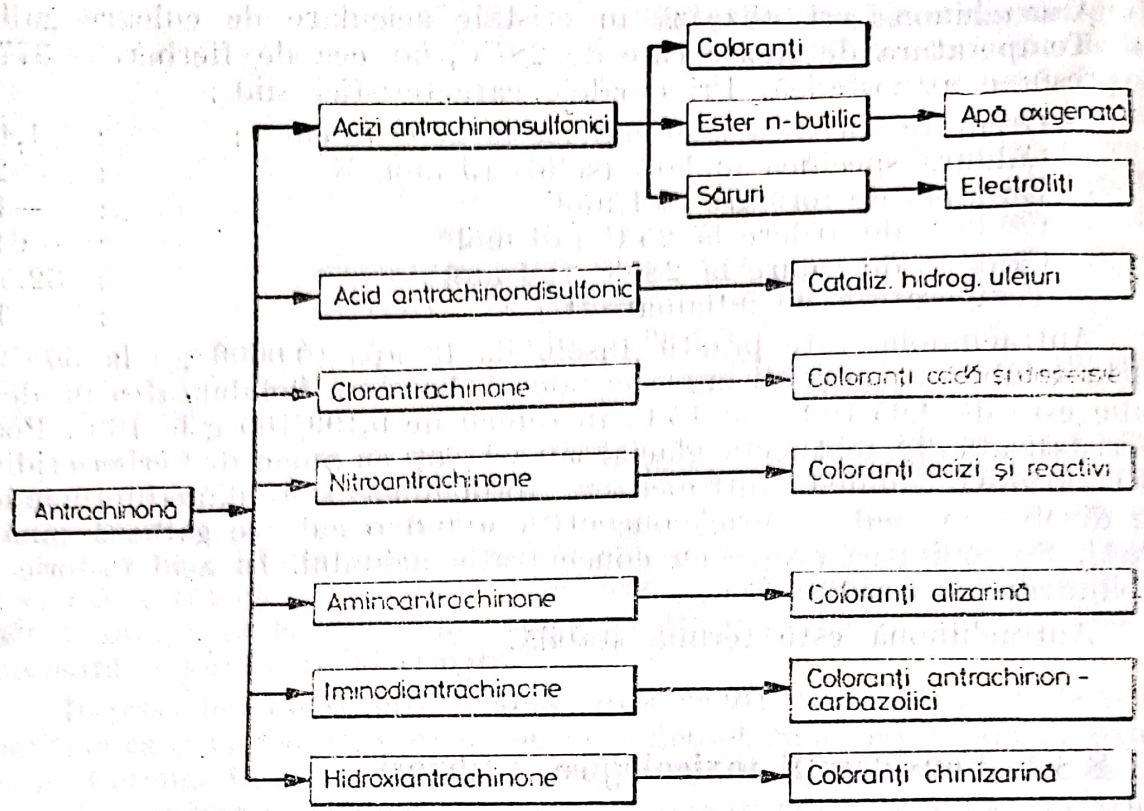


Fig. 8.28. Derivații antrachinonei.

rează în acest fel neutralizarea masei de reacție. Se obține acidul *1*-antrachinonsulfonic, acidul *2*-antrachinonsulfonic, acizii *1*,*5*- și *1*, *8*-antrachinonsulfonici. Acidul *2*-antrachinonsulfonic se poate obține și pornind de la acidul *4*-clor-*o*-benzoilbenzoic cu sulfit de sodiu.

Acizii antrachinonsulfonici pot fi convertiți ușor la hidroxi, amino și clorantrachinonă. În afară de intermediari pentru fabricarea coloranților, acizii antrachinonsulfonici pot fi utilizați și în alte scopuri. Astfel, esterul *n*-butilic al acidului antrachinonsulfonic s-a propus a fi utilizat pentru fabricarea apei oxigenate [24], iar sărurile acidului *2*, *6*-antrachinonsulfonic — ca electroliți [25]. Acidul *1*, *8*-antrachinondisulfonic s-a propus drept catalizator la deshidratarea uleiurilor [26].

Clorantrachinone. se obțin prin clorurare directă, prin substituirea grupelor SO_3H sau prin sinteză din acid benzoilbenzoic. Metoda prin substituirea grupelor SO_3H cu clor, descoperită de *A. Fischer* este mai frecvent utilizată. Clorantrachinonele sînt intermediari importanți în fabricarea coloranților, în special cei tip cadă și de dispersie. Reprezentanți mai importanți sînt: *1*-clorantrachinonă, *1*, *5*-diclorantrachinonă, *1*, *4*, *5*, *8*-tetraclorantrachinonă.

Nitroantrachinone. La nitrarea antrachinonei grupa nitro intră în poziția α. Se formează mono- și dinitroderivați. Ca și grupele de acid sulfonic și halogen, grupele nitro pot fi substituite cu grupele amino, alcoxi, ariloxi sau mercapto. Prin reducere se obține aminoantrachinonă. Derivații alchil substituiți ai nitroderivaților se utilizează ca intermediari pentru coloranți acizi (pentru lînă) și coloranți reactivi.

Cei mai importanți reprezentanți sînt : *1*-nitroantrachinonă, *1, 5*- și *1, 8*-dinitroantrachinonă.

Aminoantrachinone se obțin prin substituirea grupelor halogen, ac. sulfonic sau nitro. Aminoantrachinone primare se obțin prin reducerea nitroantrachinonelor. Introducerea grupei amino la nucleul antrachinonic furnizează nu numai un număr foarte mare de intermediari pentru coloranți antrachinonici, ci în același timp grupele auxocrome necesare pentru transformarea multor antrachinone în coloranți utili de tipuri variate.

Cei mai importanți reprezentanți sînt : *1* și *2*-aminoantrachinonă, *1, 2* și *1, 4*-diaminoantrachinonă, precum și derivați substituiți. Astfel, în *1*-amino-*2, 4*-dibromantrachinonă grupa Br este ușor substituită cu grupe arilamino obținîndu-se intermediari pentru coloranți de lînă din seria alizarinei [27].

Iminodiantrachinone se obțin prin condensarea a 2 molecule de antrachinonă. Se obțin pe lîngă iminodiantrachinone și diantrachinonilamine, antrimide sau diantrimide. Servesc drept intermediari pentru fabricarea coloranților antrachinoncarbazolici.

Cei mai importanți reprezentanți sînt : *1, 1*-diantrimidă, care servește la obținerea indantrenului (maro și galben), și este folosită ca reagent analitic pentru determinarea colorimetrică a borului în prezență de aluminiu.

Hidroxiantrachinone. Se obțin prin oxidarea antrachinonei, condensarea acizilor hidroxibenzoici, topire alcalină a derivaților cloro- sau sulfonic acizi ai antrachinonei sau alte sinteze. Cel mai important reprezentant al grupei este *1, 4*-dihidroxiantrachinonă sau chinizarină.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * — In : Eur. Chem. News, aug. 3, 1973, p. 13
2. Groggins, P. H. — In : Ind. Eng. Chem., 23, 1931, p. 152—160
3. Klipstein, K. H. — In : Ind. Eng. Chem. 18, 1926, p. 1 327
4. Smyth, G. M., Moran, A. E. — Brevet S.U.A. nr. 2 496 894 (1950), AmericanCyanamid Co.
5. Fieser, L. — *"Experiments in Organic Chemistry"*, D.C. Heath and Co., Englewood, 1941, p. 189
6. Ullmann — *"Encyklopaedie der Technischen Chemie"*, Verlag Chemie, Weinheim, vol. 7, 1974
7. Gleason, A. H., Dougherty, G. — In : J. Am. Chem. Soc., 51, 1929, p. 310
8. * * — FIAT Final Rep. nr. 1313, vol. 1, p. 332
9. * * — DAS nr. 1 016 694 (1954), CIBA
10. * * — DAS nr. 1 020 617 (1954), CIBA
11. * * — Brevet S.U.A. nr. 2 821 534 (1954), General Aniline
12. * * — DOS nr. 1 643 141 (1967), U.S. Steel Co
13. * * — Brevet S.U.A. nr. 3 565 361 (1964), Koppers Co
14. * * — DOS nr. 2 143 210 (1971), Koppers Co.
15. Spoerri, P. E., Rosen, M. J. — In : J. Amer, Chem. Soc., 72, 1950, p. 4918
16. * * — DOS nr. 2 064 099 (1970), B.A.S.F.
17. * * — In : Eur. Chem. News, 30 mart. 1973, p. 12
18. * * — DOS nr. 1 934 063 (1969), B.A.S.F.
19. * * — DOS nr. 2 135 421 (1971), B.A.S.F.
20. * * — Brevet S.U.A. nr. 3 714 240 (1971), B.A.S.F.
21. * * — DOS nr. 2 020 973 (1970), Rutgerswerke
22. Jurkievicz, I., Wizniowski, K. — In : Kocs, Smola, Gaz, nr. 5, 1960, p. 117—121

Scanned with OKEN Scanner

23. Wolodishenko, V. H. — In : Biolog. Abstr., 53, 1972, 63 983
24. Hopkins, H. B. — In : Chem. Abstr., 53, 1959, p. 5 612
25. Ross, S. D. — Brevet S.U.A. nr. 2 866 139 (1958)
26. Rajadhyakasha, A. S., Dole, K. K. — In : Indian J. Appl. Chem. 21, 1958, p. 95
27. Boyd, S. N. — Brevet S.U.A. nr. 2 716 655 (1955), Du Pont

8.9. ETILBENZEN. STIREN

Etilbenzenul este unul dintre produsele de mare tonaj ale industriei chimice. Producţia mondială de etilbenzen depăşeşte 10 mil. tone. Se foloseşte aproape exclusiv pentru fabricarea stirenului. Fracţia C_8 din uleiul uşor de la distilarea cărbunilor conţine circa 8% etilbenzen. Etilbenzenul este prezent în fracţia de xileni de la reformare catalitică în proporţie de 15—25%. De asemeni, benzina de piroliză conţine etilbenzen. În valoare absolută aceste cantităţi sînt însă relativ mici. Din această cauză, pentru acoperirea consumului de etilbenzen în continuă creştere, a fost necesară producerea lui prin sinteză. Separarea etilbenzenului din fracţii petroliere prin distilare fracţionată este dificilă, datorită punctului de fierbere apropiat de cel al *p*-xilenului (136,2°C faţă de 138,3°C) şi respectiv al *m*-xilenului (139,1°C) [1]. Se utilizează în general un ansamblu de 2 sau 3 coloane cu un număr total de 350—390 talere şi raţii de reflux de 80/1 — 90/1 (vezi Cap. 3.1.). Cea mai mare parte din etilbenzen se produce prin alchilarea benzenului cu etilenă. O cantitate de aproximativ 10%, în special în S.U.A., se obţine prin separare din fracţii petroliere. Încă în 1879 *M. Balsohn* a obţinut etilbenzen prin trecerea etilenei prin benzen încălzit la 70—80°C, conţinînd clorură de aluminiu. Procedeul a fost utilizat în Germania din 1932. În celelalte ţări el a fost aplicat abea după 1945.

8.9.1. Mecanism de reacţie. Catalizatori

Alchilarea benzenului cu etilenă are loc în prezenţa catalizatorilor *Friedel—Crafts*. Ca promotor al reacţiei se utilizează acid clorhidric, clorură de etil sau cantităţi mici de apă. Reacţia este puternic exotermă ($\Delta H = 114{,}2$ kJ/mol).

Mecanismul are loc prin protonizarea etilenei conform schemei [2]:

$$CH_2 = CH_2 + HCl + AlCl_3 \rightarrow /C_2H_5/^+/AlCl_4/ - /AlCl_4/^- \qquad (8.46)$$

$$C_6H_6 + /C_2H_5/^+/AlCl_4/^- \rightarrow C_6H_6 - C_2H_5/^+ + AlCl_4/ \qquad (8.48)$$

$$\rightarrow C_6H_5 - C_2H_5 + HCl + AlCl_3 \qquad (8.47)$$

Din proces rezultă un amestec de benzen nereacţionat, etilbenzen, di-, tri, şi polietilbenzen. Derivaţii polialchilaţi pînă la hexaetilbenzen se

Scanned with OKEN Scanner

obţin prin continuarea reacţiei :

$$C_6H_5 - C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_4 - (C_2H_5)_2 \qquad (8.48)$$

$$C_6H_4 - (C_2H_5)_2 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_3 - (C_2H_5)_3 \text{ etc.} \qquad (8.49)$$

Pentru a mări randamentul în etilbenzen, trebuie operat cu un exces de benzen. În general se utilizează un raport molar etilenă/benzen de 1/2. Adiţia etilenei este în acest caz totală.

Prin reacţii de disproporţionare inroducerea succesivă a grupelor etil încetează, astfel încît în prezenţă de exces de benzen se obţine în special etilbenzen. Au loc următoarele reacţii paralele :

$$C_6H_4\,(C_2H_5)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2\,C_6H_5\,C_2H_5 \qquad (8.50)$$

$$C_6H_3\,(C_2H_5)_3 + C_6H_5(C_2H_5) \rightarrow 2\,C_6H_4(C_2H_5)_2 \qquad (8.51)$$

$$C_6H_2\,(C_2H_5)_4 + C_6H_4\,(C_2H_5)_2 \rightarrow 2C_6H_3\,(C_2H_5)_3 \text{ sau} \qquad (8.52)$$

$$C_6H_3\,(C_2H_5)_3 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5\,(C_2H_5) \qquad (8.53)$$

Reacţia de disproporţionare poate avea loc chiar în reactorul de alchilare sau într-un reactor separat.

Pentru transformarea polietilbenzenului în etilbenzen s-a propus un procedeu de cracare în prezenţă de abur a grupelor etil din derivaţii polialchilaţi, care însă nu a fost aplicat industrial [3].

În afară de etilbenzen în procesul de alchilare se formează cantităţi mici de produse secundare cum sînt : butilbenzen, propilbenzen, *1, 1*-di-feniletan, *9, 10*-dimetildihidroantracen şi alte produse grele ce constituie rezidiu. Proporţia în care se formează depinde de impurităţile din materia primă. dar este în general de max. 2% [4].

În condiţiile de reacţie, clorura de aluminiu formează un complex catalitic de culoare brun-roşcat avînd ca liganzi : benzen, etilbenzen şi polietilbenzen. Conţinutul de $AlCl_3$ variază între 25—35%. Acest complex este puţin solubil în etilbenzen brut şi formează, datorită densităţii sale mari (0,95—1,1) faza grea. Solubilitatea complexului în benzen este de 15—20%. Reacţia de alchilare are loc probabil la nivelul complexului catalitic, astfel încît o bună omogenizare reprezintă factorul cheie, asigurînd o viteză de reacţie mărită. Peste o anumită valoare constanta de viteză a reacţiei de alchilare a benzenului devine egală cu cea de alchilare a etilbenzenului în polietilbenzeni.

În afată de clorură de aluminiu există şi alte halogenuri metalice care catalizează reacţia de alchilare a benzenului cu etilena, a căror activitate scade în următoarea ordine : $AlBr_3 > AlCl_3 > FeCl_3 > ZrCl_4 > TaCl_5 > BF_3 > TiCl_3 > WCl_6 > ZnCl_2 > SnCl_4 > TiCl_4 > BeCl_2 > SbCl_5 > HgCl_2 > CuCl_2 > BiCl_3$ [5]. Un alt catalizator *acid Lewis* pentru alchilare în fază lichidă este acidul trifluormetansulfonic ($F_3C - SO_3$). Acest catalizator nu a fost utilizat însă decît la scară de laborator.

Scanned with OKEN Scanner

De curînd s-au elaborat procese de alchilare în fază gazoasă cu catalizator solid. Se utilizează alumino silicaţi cu un raport silice/aluminiu de 1,5/3 care polarizează dubla legătură a etilenei [6]. Un catalizator foarte activ este oxidul de aluminiu modificat cu trifluorură de bor. O parte din oxidul de aluminiu se transformă în fluorură de aluminiu :

$$Al_2O_3 + 2BF_3 \rightarrow 2\,AlF_3 + B_2O_3 \text{ sau} \qquad (8.54)$$

$$Al_2O_3 + 3BF_3 \rightarrow 2AlF_3 + (BOF)_3 \qquad (8.55)$$

Reacţia ar fi catalizată de florura de aluminiu şi de oxifluorura de bor. Se pot utiliza şi zeoliţi a căror activitate este îmbunătăţită prin schimbul metalelor alcaline cu metale rare [7]. Schimbători de ioni puternic acizi în formă dispersă catalizează, de asemenea, reacţia de alchilare a benzenului cu etilenă, lucrînd la 100—200°C şi 10—100 bar [8].

8.9.2. Procedee de fabricare

Procedeele de fabricare a etilbenzenului se pot împărţi în 3 grupe mari : alchilare în fază lichidă, alchilare în fază gazoasă pe catalizator solid în strat fix şi alte procedee.

a) Alchilarea în fază lichidă. În acest procedeu intervin 3 faze : etilenă gaz, benzen şi etilbenzen lichid şi complexul catalitic. Există mai multe tehnologii de alchilare în fază lichidă prin care : *Badger*, *Scientific Design*, *Technip*, *Monsanto*.

În tehnologia elaborată de *Badger* se lucrează la temperatura de 125—140°C şi presiunea de 2—4 bar. Reactorul este de tip coloană. Etilena se introduce în partea inferioară a reactorului, iar benzenul în partea superioară. Catalizatorul $AlCl_3$ dizolvat în polietilbenzeni se dozează cu pompa dintr-un vas cu agitare. Cantitatea de catalizator reprezintă 0,2—0,5 kg/100 kg etilbenzen. Se mai adaugă HCl în cantitate de 0,1 kg/100 kg etilbenzen. Raportul molar etilenă/benzen este de 1/2. Datorită excesului de benzen în acelaşi reactor are loc şi reacţia de transalchilare a polietilbenzenilor. În aceste condiţii conversia etilenei este aproape totală (peste 99%). Preluarea căldurii de reacţie se face prin recircularea masei de reacţie printr-un răcitor exterior, la un debit care reprezintă 15—20 ori conţinutul reactorului. În acest fel se realizează totodată o bună omogenizare a amestecului de reacţie. Durata de staţionare media a amestecului de reacţie în reactor este de 30—50 min.

Etilbenzenul brut conţinînd complex catalitic se extrage continuu printr-un răcitor unde se răceşte la 50°C. Complexul catalitic, care reprezintă faza densă, se separă de amestecul de reacţie într-un decantor şi este recirculat la reacţie. Etilbenzenul brut, care reprezintă faza organică, mai conţine urme de complex catalitic în stare dizolvată sau suspensie şi de acid clorhidric. El este degazat mai întîi într-un vas. Gazele reziduale

Scanned with OKEN Scanner

acide sînt spălate cu soluție alcalină. Resturile de complex catalitic din produsul după degazare sînt descompuse prin introducere de apă. Hidroliza complexului catalitic trebuie făcută astfel încît concentrații mari de complex nehidrolizat să nu vină în contact cu apa, întrucît reacția poate fi violentă. De regulă hidroliza are loc la temperaturi de 85°C, iar amestecul este injectat într-o cantitate mare de apă ce se recirculă cu pompa. Rezultă ca ape reziduale o soluție apoasă foarte acidă ce conține $AlCl_3$ și care poate fi utilizată ca agent de floculare la tratarea apei. Etilbenzenul brut ce mai conține substanțe acide este neutralizat cu soluții apoase alcaline pentru a îndepărta urmele de aciditate, astfel încît la faza de distilare să se poată utiliza echipamente din oțeluri obișnuite.

După separare de faza apoasă într-un decantor, etilbenzenul brut este trimis la secția de distilare formată din 4 coloane. Prima coloană servește pentru eliminarea apei sub formă de azeotrop din benzenul ce alimentează reactorul. În cea de a 2-a coloană distilă pe vîrf, de asemenea, un azeotrop benzen-apă. Sistemul de condensare la separarea apei este comun pentru cele 2 coloane. Căldura de condensare a vaporilor este utilizată pentru producerea aburului de joasă presiune. În coloana a 3-a se separă pe vîrf etilbenzenul pur, iar în bază amestecul de polietilbenzeni care este supus distilării în vid (presiune remanentă 30—50 mbar) în ultima coloană. Polietilbenzenii se recirculă în reactor pentru transalchilare, iar rezidiul de distilare se utilizează ca ulei combustibil.
În figura 8.29 se prezintă schema unei asemenea instalații.

Se obține etilbenzen de puritate 99,7—99,8%, cu un domeniu de fierbere de 0,2°C. În acest procedeu reactorul este din oțel carbon căptușit cu cărămizi antiacide. Conductele ce vin în legătură cu reactorul sînt din

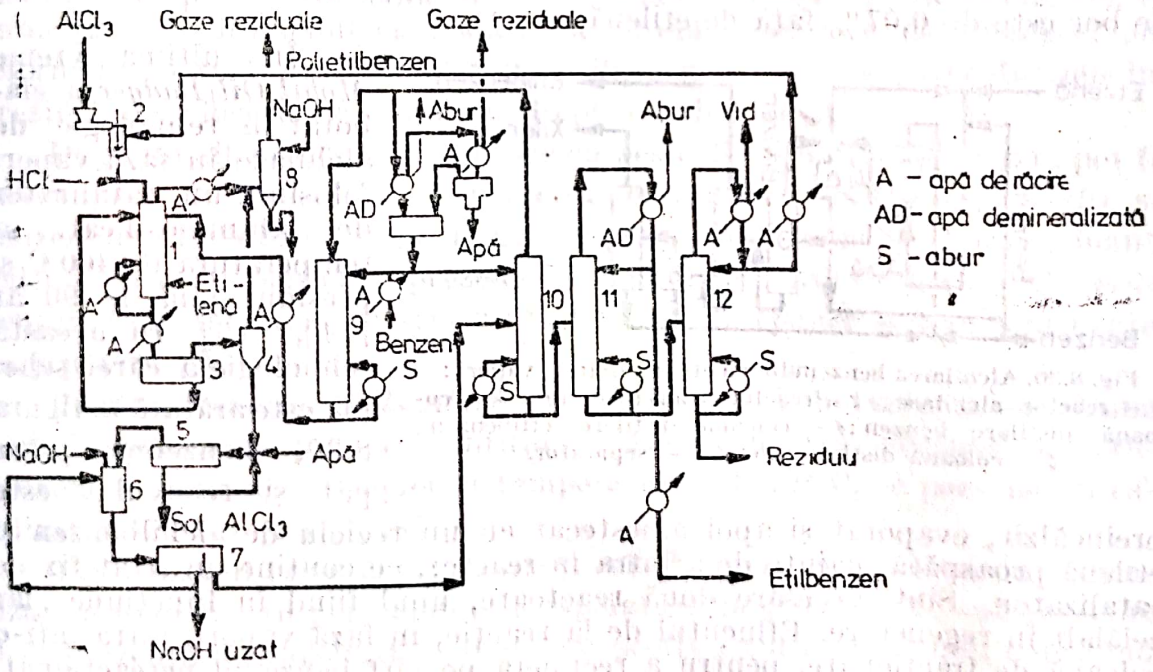


Fig. 8.29. Alchilarea benzenului cu etilenă în fază lichidă:
1 — reactor de alchilare; *2* — vas cu agitare pentru catalizator; *3* — decantor complex catalitic; *4* — ciclon; *5* — vas descompunere complex catalitic; *6* — vas neutralizare; *7* — decantor; *8* — coloană neutralizare gaze reziduale; *9—12* — coloane de distilare.

Scanned with OKEN Scanner

Hastelloy B. Vasele de decantare a complexului catalitic și de distrugere a acestuia sînt, de asemeni, căptușite cu material antiacid. În aval de această fază utilajele pot fi din oțel obișnuit, întrucît produsul de reacție este neutralizat.

În tehnologia *Monsanto* [9] alchilarea benzenului se face în sistem omogen, întrucît $AlCl_3$ se introduce numai în formă dizolvată și nu în exces. Lipsește faza de separare a complexului catalitic. Se lucrează la temperaturi pînă la 200°C și presiuni de 22 bar [10]. Timpul de staționare în reactor este de min. 15 min. Este de presupus că etilena se introduce numai în cantități corespunzătoare conversiei. Transalchilarea polietilbenzenilor se face în acest caz separat de faza de alchilare, de asemenea cu complex de $AlCl_3$ dizolvat.

b) Alchilare în fază gazoasă. Diferitele tehnologii de alchilare în fază gazoasă diferă între ele în special prin tipul catalizatorului și condițiile de operare.

Prima instalație construită de *Koppers* utiliza drept catalizator alumină pe suport de silicagel [11]. Condițiile de lucru erau 300°C și 60 at. *Natural Gas* folosește acid fosforic pe suport de Kieselgur [12] și etilenă de concentrație minimum 90%. Se obțin conversii de ~ 80% la o trecere la temperatura de 325°C și 40 at. Raportul benzen/etilenă utilizat este de 4/1.

Tehnologia elaborată de *U.O.P.* denumită *Alcar* folosește drept catalizator oxid de aluminiu activat cu fluorură de bor [13]. Se lucrează la circa 150°C și presiune de ~ 150 at. Raportul benzen/etilenă este de 6/1. Transalchilarea se realizează într-un alt reactor. Randamentul față de etilenă, respectiv benzen, reprezintă 98 și 99%. Consumul de fluorură de bor este de 0,07% față de etilenă.

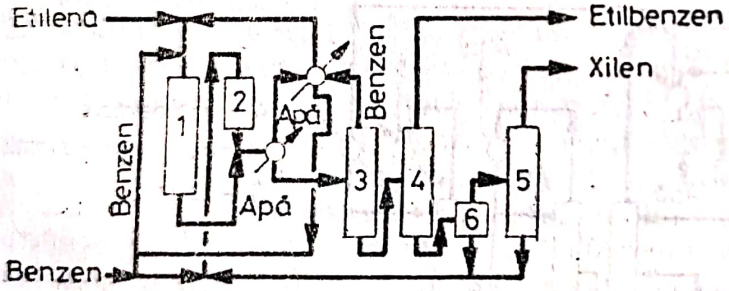


Fig. 8.30. Alchilarea benzenului cu etilenă în fază vapori: *1* — reactor alchilare; *2* — reactor transalchilare; *3* — coloană distilare benzen; *4* — coloană distilare etilbenzen; *5* — coloană distlare xilen; *6* — separator.

În ultima vreme *Mobil Oil/Badger* a elaborat o tehnologie de alchilare în fază vapori folosind un catalizator de aluminosilicat, la temperatura de 400°C și presiuni pînă la 90 at [14], [15]. În această tehnologie a cărei schemă este arătată în figura 8.30. benzenul proaspăt și recirculat este preîncălzit, evaporat și apoi amestecat cu un reciclu de alchilbenzen și etilenă proaspătă înainte de a intra în reactor, ce conține un strat fix de catalizator. Sînt necesare două reactoare, unul fiind în funcțiune, iar celălalt în regenerare. Efluentul de la reacție, în fază vapori, intră într-o coloană de fracționare, pentru a recupera pe vîrf benzenul nereacționat, care se recirculă. Gazele se îndepărtează din sistem după spălare cu benzen proaspăt și sînt utilizate drept combustibil. Se utilizează echipamente din oțel obișnuit. Partea de distilare este asemănătoare celorlalte procedee

Scanned with OKEN Scanner

în fază lichidă. Această tehnologie este aplicată într-un număr de 9 instalații, însumînd 2,9 mil. t etilbenzen [16].

Alte tehnologii [17] utilizează drept catalizator zeoliți cristalini de aluminosilicați cu următoarea compoziție: 1 Na_2O/1 Al_2O_3/20 –100 SiO_2/0 – 60 H_2O. Se folosește un raport benzen/etilenă de 3/1, obținîndu-se 100 kg etilbenzen/ kg catalizator / oră. Etilbenzenul brut conține: 77% benzen, 18% etilbenzen, 4,5% polietilbenzen și 0,5% alte produse, printre care și xileni a căror îndepărtare este dificilă [18], [19].

c) **Alte procedee.** *Union Carbide* a propus un procedeu de obținere a etilbenzenului din toluen în două trepte [20]. În prima treaptă are loc oxidarea toluenului cu aer în prezență de catalizator de Bi sau Ta. Conversia este de ~ 15% și se obțin ca produse difeniletan și stilben.

$$4C_6H_5CH_3 + 3/2O_2 \rightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_5 +$$

$$+ C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5 + 3H_2O \qquad (8.56)$$

În treapta a doua acest amestec se diluează cu benzen și se trece peste catalizator oxid de crom (III) la 400°C și 30 bar. Circa 25% din produsele de mai sus se transformă în etilbenzen și benzen. Amestecul de reacție conține 40% benzen și 32% etilbenzen.

Un alt procedeu propus de *Mobil Oil* pornește de la un amestec de toluen și alcani pînă la 4 atomi de carbon, care este pirolizat la temperatura de 1000—1200°C. Se obține stiren și etilbenzen cu o selectivitate de 60—70% și o conversie de 10—20% [21]. De asemenea din toluen și metanol, respectiv formaldehidă se obține etilbenzen cu randamente bune [22]. Etiltoluenul ce rezultă ca produs secundar din procesul de reformare poate fi transalchilat în etilbenzen cu un exces de benzen în prezintă de clorură de aluminiu drept catalizator [23].

După un alt procedeu parafinele cu peste 5—6 atomi de carbon pot fi descompuse la 20—180°C în prezenta catalizatorilor *Friedel—Crafts* și benzenului. Se obține — pe lîngă propan, butan, toluen — predominant etilenă, care cu benzenul prezent în mediul de reacție formează etilbenzen. Cercetări în acest sens au fost făcute de *Ipatiev* și apoi continuate de japonezi [24].

Printr-o reacție *Diels-Alder* de dimerizare a butadienei se obține 4-vinilciclohexan aproape cantitativ. Transformarea acesteia în etilbenzen se realizează complet la temperaturi sub 125°C, se pare pe un catalizator de Na [25], [26].

Etilbenzenul rezultă în cantități relativ mari în procesul de aromatizare a unor fracții petroliere la temperaturi de 400—600°C, sub presiune și în prezență de catalizator silicat, respectiv oxid de aluminiu conținînd Co, Mo, Pt, Al, Ag. Au loc reacții de dehidrogenare și izomerizare a hidrocarburilor parafinice. Separarea etilbenzenului din aceste fracții este însă dificilă.

Scanned with OKEN Scanner

8.9.3. Comparația procedeelor

Diferitele tehnologii de alchilare a benzenului cu etilena în fază lichidă folosind reacția *Friedel—Crafts* se deosebesc între ele prin condițiile de reacție, tipul reactorului, modul de preluare a căldurii de reacție, modul de alimentare cu catalizator etc.

Condițiile de reacție depind în mare măsură de mediul în care se desfășoară reacția, eterogen cu dublă fază lichidă ca în tehnologia *Badger* sau omogen ca în tehnologia *Monsanto, Technip*. În ultimul caz neexistînd faza de separare a complexului catalitic, instabil termic, se poate lucra la temperaturi și presiuni mai mari, ceea ce permite recuperarea căldurii de reacție prin generare de abur. Aceasta conduce la creșterea economicității procesului.

Reactorul de alchilare poate fi de tip coloană, cu sau fără umplutură, sau vas cu agitare. Preluarea căldurii de reacție se face prin vaporizarea benzenului, ca în tehnologia *Scientific Design* sau prin recircularea masei de reacție și generare de abur, ca în tehnologia *Monsanto, CdF Chemie—Technip*. În primul caz benzenul este condensat cu apă și reîntors în reactor.

Catalizatorul poate fi alimentat continuu sub formă de peleți sau dizolvat în afara reactorului și alimentat sub formă de soluție (tehnologia *Monsanto*). În acest ultim caz se elimină faza de separare a complexului catalitic, produsul de reacție fiind spălat cu apă pentru hidroliza urmelor de catalizator și apoi neutralizat. Neutralizarea, la rîndul ei, poate fi făcută în soluție alcalină sau în stare anhidră, ca în tehnologia *CdF Chemie—Technip*.

Procedeul în fază gazoasă reclamă condiții de lucru mai severe decît cel în fază lichidă. Temperaturile și presiunile sunt mult mai ridicate (325—420°C față de 100—200°C și 40—90 at față de 4—22 at). Un desavantaj major al procedeului în fază gazoasă este necesitatea de a lucra cu raporturi mari benzen/etilenă pentru a minimaliza formarea de polietilbenzeni. Raportul este de 5/1 pînă la 20/1 în cazul tehnologiei *Mobil Oil/Badger* față de 2/1 în tehnologiile în fază lichidă. Aceasta conduce la cheltuieli mai ridicate pentru distilarea benzenului în vederea recirculării lui la reacție. Prezența polialchilbenzenilor în reactor tinde să formeze depuneri pe catalizator, reducîndu-i activitatea. Un alt desavantaj al acestui proces este faptul că în reactorul de alchilare nu se face și transalchilarea polialchilbenzenilor ce se formează în timpul reacției, deși în cantități mai mici decît în procedeele în fază lichidă. În unele procedee în fază gazoasă (*Mobil Oil/Badger*) sînt create condiții pentru ca transalchilarea să aibă loc. Eficiența catalizatorului privind această reacție este însă discutabilă [4].

În procedeele în fază lichidă sînt pierderi de catalizator prin antrenarea complexului catalitic cu produsul de reacție. Ca urmare, în timpul operării se adaugă continuu sau periodic clorură de aluminiu și clorură de etil în reactor. Într-o alternativă a acestui procedeu, în tehnologia *Monsanto*, se utilizează o soluție de catalizator ceea ce aduce o simplificare a procesului eliminînd faza de separare și răcire a complexului catalitic. La alchilarea în fază gazoasă catalizatorul fiind în strat fix, nu au loc pierderi. În schimb el își pierde activitatea, mai ales dacă odată cu polialchilbenzeni

Scanned with OKEN Scanner

se introduc și cantități mici de rezidiu ca urmare a unei separări necorespunzătoare. Din această cauză el trebuie regenerat la intervale de cîteva săptămîni. Pentru a asigura o funcționare continuă a instalației este necesară prevederea a cel puțin două reactoare. Catalizatorii, conform asigurării licențiatorului, au o viață de 1—2 ani. În procedeele în fază lichidă regenerarea complexului catalitic se face continuu, fără oprirea instalației.

În ambele tipuri de procedee se poate opera cu etilenă de concentrație 15—100%. În cazul procedeului *Alcar* în fază gazoasă se poate opera chiar cu etilenă foarte diluată (sub 10%). Aceasta permite utilizarea gazelor de cocserie după o prealabilă îndepărtare a hidrogenului sau a gazelor de rafinărie după separarea fracției C_3 . În cazul catalizatorului în strat fix, gazele de alimentare trebuie să fie complet lipsite de compuși cu sulf care otrăvesc catalizatorul. După afirmația licențiatorului, catalizatorul aluminosilicați folosit de *Mobil Oil/Badger* ar fi mai puțin sensibil la impuritățile cu sulf din etilenă [28].

Desavantajul major al procedeelor în fază lichidă este faptul că reclamă materiale speciale pentru confecționarea reactorului datorită corozivității catalizatorului. Se utilizează materiale rezistente la coroziunea acidului clorhidric, oțeluri emailate, *Hastelloy*, căptușeli antiacide grafit. Reactorul poate fi căptușit cu cărămizi antiacide cînd este de tip coloană sau confecționat din oțel emailat în cazul în care este vas cu agitare. Pompele se confecționează din *Hastelloy* sau oțel emailat; de asemenea conductele și armăturile. Vasele de spălare și separatoarele pot fi din oțel emailat sau oțel căptușit antiacid. După neutralizare, distilarea produsului brut se face în coloane din oțel obișnuit. În procedeele în fază gazoasă, catalizatorul nefiind coroziv, echipamentele se pot confecționa din oțeluri obișnuite, cu excepția reactorului care necesită oțeluri aliate cu crom din cauza temperaturilor ridicate. Utilajele necesită însă grosimi de pereți mai mari ca urmare a condițiilor de presiune ridicată. Chiar în aceste condiții investițiile necesare sînt mai reduse cu circa 17—20%, întrucît procedeul în fază gazoasă este mai simplu. Efluentul de la reacție se trimite direct la distilare. Se elimină o serie de faze cum sînt : prepararea catalizatorului, spălarea și neutralizarea alchilatului, regenerarea complexului catalitic, recircularea masei de reacție.

La alchilarea în fază lichidă rezultă cantități mari de ape reziduale care necesită cheltuieli de tratare. Apele de la spălarea alchilatului ce rezultă în cantități de 10—30 kg/t de etilbenzen sînt acide conținînd clorură de aluminiu. De asemenea, de la neutralizarea alchilatului și a gazelor acide rezultă ape alcaline. Cantitatea de ape alcaline poate fi redusă substanțial folosind neutralizarea anhidră ca în tehnologia *CdF Chemie — Technip*. În procedeele în fază gazoasă fazele de spălare și neutralizare fiind eliminate nu rezultă ape ce necesită tratament.

În ambele procedee rezultă gaze reziduale în cantitate de circa 1 kg/t de etilbenzen, care conțin 95% azot și 5% hidrocarburi și se dau în atmosferă. În cazul în care se utilizează etilenă diluată, gazele conțin în cantități mari componenți combustibili și sînt dirijate în rețeaua de gaze combustibile. Rezidiul de la separarea polialchilbenzenilor ce rezultă în cantitate de 6—20 kg/t de etilbenzen se utilizează drept combustibil lichid pentru producerea aburului sau diluarea rezidiului de la fabricarea

Scanned with OKEN Scanner

stirenului. Acest rezidiu conține 3% tetraetilbenzen, 41% hexaetilbenzen și 56% difeniletan.

Consumurile de materii prime nu diferă mult în cele două procedee. Consumul de etilenă este de 0,265—0,270 t/t de etilbenzen, iar cel de benzen de 0,740—0,760 t/t de etilbenzen. În ceea ce privește consumurile de utilități, diferențele se referă în special la forma în care este utilizată energia. În unele procedee se utilizează mai mult abur, în altele mai mult combustibil sau energie electrică. În procedeele convenționale în fază lichidă, în care se operează la temperaturi de 90—100°C, nu se poate recupera căldura de reacție. Manipularea unor cantități mari de apă de spălare și de leșie de sodă pentru neutralizare reprezintă consum de energie. De asemenea recircularea masei de reacție în vederea asigurării amestecării fazelor sau utilizarea unor reactoare cu agitare consumă energie electrică. Avantajul tehnologiei *Monsanto* este că a permis operarea la temperaturi mai mari și deci posibilitatea recuperării căldurii de reacție sub formă de abur de joasă presiune. La alchilarea în fază gazoasă lucrîndu-se la temperaturi ridicate se poate recupera circa 95% din căldura de reacție sub formă de abur de joasă și medie presiune. Datorită utilizării unor rapoarturi benzen/etilenă ridicate, consumuri mai mari de energie apar în faza de distilare pentru evaporarea benzenului. Acest consum poate fi acoperit parțial de gazele reziduale și de rezidiul de la distilare.

Separarea etilbenzenului din fracția de xileni de la reformarea catalitică sau piroliza hidrocarburilor devine rentabilă la capacități mari și la conținuturi de etilbenzen de peste 20%. Consumul de energie pentru realizarea acestei separări este însă foarte ridicat (pe tona de etilbenzen se consumă 150 kWh — energie electrică, 8 mil. kcal — combustibil, 15 m^3 — apa de răcire).

Celelalte procedee arătate nu au fost aplicate industrial. Procedeul din toluen prin oxidare nu este economic datorită conversiei mici și selectivității scăzute, deși toluenul este o materie primă excedentară și deci cu un preț mai scăzut.

8.9.4. Dietilbenzen. Polialchilbenzeni

Dietilbenzen se găsește sub formă de 3 izomeri : *1, 2- orto*), *1, 3- (meta*) și *1, 4*-dietilbenzen (*para.*) Întrucît amestecul de dietilbenzen mărește capacitatea antidetonantă a benzinelor, el a fost utilizat pentru corectarea cifrei octanice a benzinelor de aviație a și unor benzine auto speciale. El servește pentru producerea divinilbenzenului necesar pentru fabricarea unor rășini schimbătoare de ioni. În acest scop se face o dehidrogenare catalitică la temperatura de 600°C [29]. Izomerul *para-* se folosește ca desorbent în instalațiile de separare a *p*-xilenului cu site moleculare (vezi 3.3.2).

Industrial diletilbenzenul se fabrică alături de etilbenzen prin alchilarea benzenului cu etilena după reacția *Friedel—Crafts* sau pe catalizator solid. Pentru a obține cantități mai mari de dietilbenzen, reactorul este alimentat — în afară de benzen, etilenă și polialachilbenzeni — și cu etilbenzen. Raporturi etilbenzen/dietilbenzen de 1/1 în efluentul de la

Scanned with OKEN Scanner

reactor se obţin prin reglarea introducerii benzenului în reactorul de alchilare. În aceste condiţii, compoziţia efluentului de la reactor este diferită faţă de cea care rezultă în cazul producerii etilbenzenului ca scop principal astfel [% gr]:

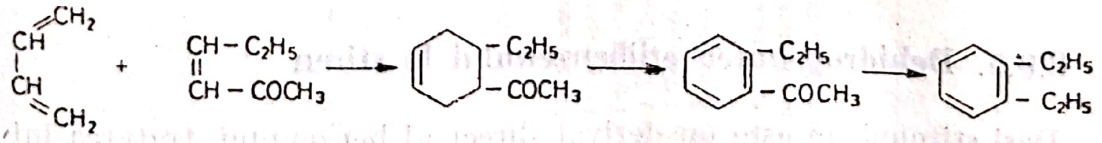
	Producţie EB	Producţie DEB
Benzen	40 — 45	18 — 22
Etilbenzen	38 — 42	30 — 35
Dietilbenzen	11 — 13	30 — 35
Trietilbenzen şi polietilbenzen	3 — 4	8 — 10
Rezidiu	2 — 3	3 — 4

Repartiţia izomerilor dietilbenzenului depinde în mare măsură şi de catalizator. Astfel în cazul catalizatorului $AlCl_3$ în amestecul de dietilbenzen izomerul *meta* reprezintă 65%, izomerul *para* — 30%, iar izomerul *orto* — 5%. O compoziţie asemănătoare se obţine şi lucrînd în fază gazoasă cu catalizator oxid de aluminiu pe suport Kieselgur. Folosind catalizator ca acid fosforic se obţine în cantităţi mai mari izomerul *orto*. Ca produse secundare se obţine *sec*-butilbenzen prin dimerizarea etilenei.

Pentru izolarea *p*-dietilbenzenului — izomerul cel mai important — din amestecul de izomeri, *Phillips* a brevetat un procedeu care constă în tratarea amestecului cu clorură de sulf (S_2Cl_2). Numai izomerii *orto* şi *meta* trec în disulfură, în timp ce izomerul *para* rămîne ca atare putînd fi separat prin distilare. Un procedeu pentru fabricarea numai a izomerului *para* constă în reducerea *4*-etilacetofenonei obţinută prin reacţia dintre etilbenzen şi clorură de acetil în prezenţa clorurii de aluminiu. Se obţine 45—60% *para* alături de 5—15% *meta* şi 20—40% *orto*.

Un procedeu recent pentru fabricarea *para* şi *meta*-dietilbenzenului în raport de 3/1—10/1 porneşte de la etilbenzen care se alchilează cu etilenă la temperatura de 320—380°C şi uşoară suprapresiune prin trecerea peste un catalizator zeolitic de tipul celui folosit la conversia metanolului în olefine [31]. Reactorul este în strat fluidizat, viteza spaţială fiind de 1—3 h^{-1} exprimată în etilbenzen lichid. Conversia la o trecere este de 15—25% faţă de etilbenzen. Etilbenzenul nereacţionat se recirculă în reactor. Alchilarea etilbenzenului la *p*-dietilbenzen se poate face şi în strat fix cu catalizator zeolitic la temperatura de 400°C şi presiune de 25 at, obţinîndu-se izomerul *para* — cu concentraţii pînă la 98%.

Orto-dietilbenzenul pur se poate obţine printr-o reacţie *Diels—Alder* din butadienă şi propilendiacetonă cînd rezultă *4*-etil-*5*-acetil ciclohexenă, care prin dehidrogenare conduce la *orto*-etilacetofenonă. Prin reducere *Clemmensen* a acesteia rezultă *orto*-dietilbenzen cu randament de 50% [32].



(8.56)

Scanned with OKEN Scanner

Prin încălzirea etilbenzenului cu $AlCl_3$ se obține un amestec de izomeri dietilbenzeni. Izomerii *orto* și *para* pot fi separați prin sulfonare parțială, cristalizare fracționată și apoi hidroliza acizilor sulfonici cu abur supraîncălzit.

Meta-dietilbenzen se poate produce cantitativ din etilbenzen prin disproporționare la temperaturi normale, în fază lichidă, în prezența HF lichid și fluorură de bor (10% vol. HF și 0,3—0,5 mol/mol etilbenzen/ /fluorură de bor).

O altă cale de obținere a *m*-dietilbenzenului constă în reacția dintre dietilsulfat și bromura de *3*-etilbenzen magneziu, care rezultă prin reducerea bromurii de *3*-acetilbenzenmagneziu [33]. Dintre toți izomerii, izomerul *meta* conduce la cea mai înaltă îmbunătățire a cifrei octanice a benzinelor [34].

În tabelul 8.13, se prezintă caracteristicile fizice ale polietilbenzenilor. Se observă că punctele de fierbere ale izomerilor dietilbenzenului sînt apropiate, astfel încît separarea lor prin distilare fracționată, nu se poate face economic.

Derivații alchilați superior ai etilbenzenului se obțin, de asemenea, la alchilarea acestuia cu etilena în prezența catalizatorului $AlCl_3$ în fază lichidă. La un raport molar benzen/etilenă de 1/1 rezultă pe lîngă etilbenzen (30%), predominant *di-* și *tetra*-etilbenzen (circa 20%). Cu 3 moli etilenă față de 1 mol benzen s-ar forma peste 50% trietilbenzen.

Trietilbenzen se poate produce cu randamente bune prin disproporționarea dietilbenzenului la temperatura de 75°C folosind un complex catalitic, așa numit *sistem Lewis*, format dintr-un mol dietilbenzen, 1 mol fluorură de bor și atît acid fluorhidric încît să se obțină o fază omogenă. Aceleași rezultate se obțin folosind $HCl/AlCl_3$. Rezultă un complex catalitic cu 30% $AlCl_3$ și 70% liganzi organici în care trietilbenzeni reprezintă mai mult de 50%. *1, 3, 5*-Trietilbenzen mai rezultă și prin închiderea ciclului din 3 moli de metil eter cetonă în prezență de acid sulfuric ca agent de condensare.

Tetraetilbenzen se mai poate obține din benzen și bromură de etil în prezența $AlCl_3$.

În reacția de alchilare a benzenului rezultă și cantități mici de pentaetilbenzen. La o alchilare ulterioară se poate ajunge la 90% hexaetilbenzen. Dacă se întrerupe agitarea, se separă un strat greu, închis la culoare de complex organic cu $AlCl_3$, care conține în special compuși înalt alchilați pînă la penta și hexaetilbenzen. Stratul ușor, mai puțin alchilat nu conține practic $AlCl_3$. Hexaetilbenzen se mai obține, aproape cantitativ, dacă se introduce etilenă într-un complex catalitic cu $AlCl_3$ atît timp pînă se formează o masă de cristale. Prin descompunerea complexului organic și $AlCl_3$ cu apă, se obțin cristale de hexaetilbenzen.

8.9.5. Dehidrogenarea etilbenzenului la stiren

Deși stirenul nu este un derivat direct al benzenului, tratarea lui în acest capitol se face din două considerente. În primul rînd stirenul este un derivat direct al etilbenzenului, unul dintre constituenții fracției, așa

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.13. **Caracteristicile fizice ale polietilbenzenilor**

Polietilbenzeni	Temperatura de congelare [°C]	Temperatura de fierbere [°C]	d_4^{20}	n_D^{20}	H_f gaz [kJ/mol]	H_f liq. [kJ/mol]	H_c [kJ/mol]
1, 2 Dietilbenzen	−31,0	184,4	0,8662	1,5026	—	−16,94	− 5888
1, 3 Dietilbenzen	−84,0	180,5	0,8597	1,4955	—	−17,44	− 5885
1, 4 Dietilbenzen	−43,0	183,8	0,8633	1,4962	—	−17,47	− 5885
1, 2, 4-Trietilbenzen	—	218,0	0,8822	1,4983	−16,99	−26,75	− 7210
1, 3, 5-Trietilbenzen	—	217,0	0,8633	1,4951	−17,86	—	—
1, 2, 3, 4-Tetraetilbenzen	−11,6	129,7 la 14 mbar	0,8866	1,5085	−29,46	−38,55	− 8537
1, 2, 4, 5-Tetraetilbenzen	−13,0	250	0,8884	1,5041	−29,36	—	—
Pentaetilbenzen	18,0	277	0,8963	1,5270	−41,87	−50,35	− 9838
Hexaetilbenzen	128,5	298,5	0,8240 la 135°C	—	−53,60	−49,17 solid	−11206

Scanned with OKEN Scanner

numite BTX. În al doilea rînd, în multe cazuri, faza de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren se realizează în aceeași instalație de producere a etilbenzenului.

Dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului la stiren se face prin două procedee principale; adiabatic și izoterm. Cele două procedee diferă după modul în care este asigurată căldura necesară reacției endoterme.

În *procedeul adiabatic* amestecul de reacție este încălzit pînă la o anumită temperatură înainte de intrare în reactor. În reactor o parte din energia termică a amestecului se consumă pentru desfășurarea reacției endoterme, astfel încît efluentul de la reacție părăsește reactorul cu o temperatură mai scăzută. În procedeul izoterm, din contra, căldura necesară reacției endoterme este adusă indirect, încît temperatura rămîne practic constantă.

Procedeul adiabatic a fost elaborat inițial de *Dow Chemical* și apoi îmbunătățit pe parcursul utilizării lui, mai ales în ceea ce privește construcția reactorului. În reactorul adiabatic sursa de căldură este amestecarea etilbenzenului preîncălzit în prealabil la 520°C cu abur supraîncălzit de 710°C. Cantitatea de abur este astfel reglată, încît conținutul de căldură al amestecului de alimentare să fie suficient pentru ca reacția să decurgă la o temperatură suficient de înaltă. În general se utilizează ~ 2.3 kg abur/kg etilbenzen. În aceste condiții temperatura amestecului de intrare în reactor este de 630°C, iar cea de ieșire de aproximativ 570°C. Încălzirea etilbenzenului pînă la temperatura de 520°C se realizează prin introducerea a circa 10% din cantitatea de abur utilizată, restul de abur de 90% fiind supraîncălzit într-un cuptor la temperatura de 710°C și amestecat cu fluxul de etilbenzen [35]. O schemă a acestui proces este arătată în figura 8.31.

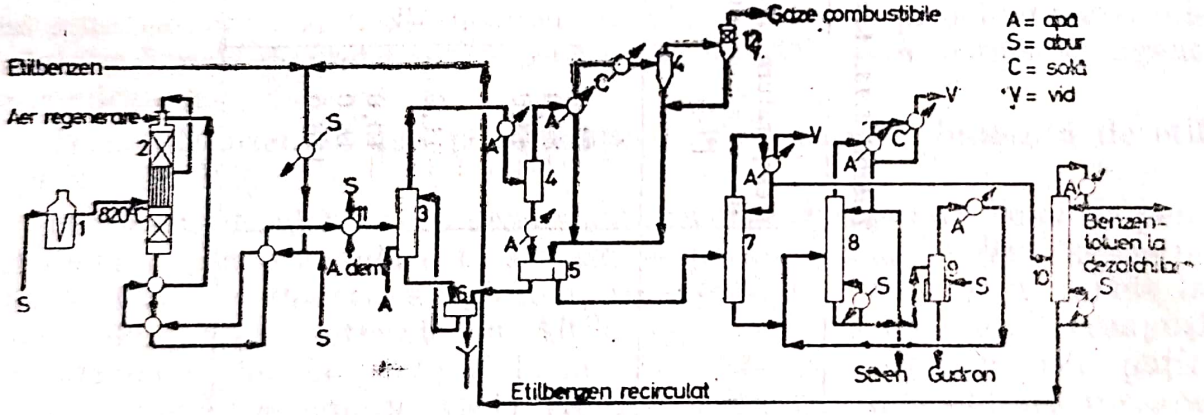


Fig. 8.31. Schema procesului adiabatic de dehidrogenare a etilbenzenului:
1 — cuptor supraîncălzire abur; *2* — reactor de dehidrogenare adiabatic; *3* — coloană spălare; *4* — separator faze; *5* — vas decantare; *6* — vas apă spălare; *7* — coloană separare stiren; *8* — coloană purificare stiren; *9* — blaz distilare; *10* — coloană separare benzen-toluen; *11* — separator abur; *12* — separator picături.

Efluentul de la reacție este răcit prin schimb de căldură cu fluxul de alimentare, după care este parțial condensat prin răcire cu apă sau aer. Cîteodată se efectuează, înainte de condensare, o spălare cu apă în scopul reținerii prafului de catalizator. După condensarea aburului și a celei mai mari părți din hidrocarburi, gazele reziduale, care conțin 90% H_2 și 10%

CO_2 şi cantităţi mici de etilenă şi metan, pot fi utilizate drept combustibil. În cazul în care gazele se utilizează pentru scopuri de hidrogenare, ele trebuie mai întîi purificate de CO_2. Bioxidul de carbon rezultă în urma reacţiei de reformare a metanului în prezenţa vaporilor de apă conform reacţiei :

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad (8.57)$$

Stirenul brut, după separarea apei prin decantare, este supus distilării.

Avantajul acestui procedeu constă în faptul că reactorul este simplu, de tip cameră cu catalizator aşezat în strat fix pe un grătar. Principalul dezavantaj este randamentul mai scăzut în stiren datorită reacţiilor de cracare termică ce au loc la amestecarea aburului supraîncălzit cu etilbenzenul. Se utilizează viteze volumare de 425—495 kg/oră etilbenzen/m³ volum de catalizator. Se obţin conversii la o trecere de 40% şi randamente în etilbenzen de 88—91%. Compoziţia tipică a efluentului de la reactorul adiabatic este (% gr) : 1,6-benzen ; 2, 6-toluen ; 38, 5-stiren ; 57,0-etil-etilbenzen şi 0,3 produse mai grele.

Procedeul izoterm a fost elaborat de *B.A.S.F.* [39]. Căldura necesară reacţiei este asigurată cu gaze arse produse într-un cuptor, astfel încît temperatura în stratul de catalizator se menţine 590—610°C. Ca urmare, reacţii de cracare au loc numai în mică măsură, ceea ce face ca randamentul în stiren să fie de 92—94% la conversii de 40%. Reactorul este de tip schimbător multitubular, gazele arse circulînd în spaţiul dintre ţevi, iar etilbenzenul prin ţevile umplute cu catalizator. Gazele arse cu temperatura de 630°C, după răcire prin schimb de căldură cu fluxul de alimentare pînă la 375°C, sînt în parte recirculate cu o suflantă în cuptorul de gaze servind drept aer secundar la arzătoarele cuptorului. O cantitate de gaze, echivalentă cu cantitatea de combustibil şi de aer primar, este evacuată din sistem în aspiraţia suflantei.

Principalul avantaj al reactorului izoterm este că reclamă un consum de abur numai de 1,0 kg/kg etilbenzen pe de o parte, iar pe de altă parte se obţine un randament cu circa 3% mai ridicat decît în cazul reactorului adiabatic, întrucît temperatura este menţinută sub nivelul la care au loc reacţiile de descompunere termică a etilbenzenului. În schimb, reactorul izoterm reclamă investiţii mai mari atît datorită construcţiei propriu zise cît şi circulaţiei gazelor arse.

8.9.6. Condiţii de reacţie. Catalizatori de dehidrogenare

Reacţiile de dehidrogenare sînt reacţii endoterme. Căldura de reacţie la dehidrogenarea etilbenzenului este în condiţii normale 300—315 kcal/kg de etilbenzen (inclusiv reacţiile secundare ce au loc). Ele se desfăşoară la temperaturi ridicate (peste 600°C în cazul dehidrogenării etilbenzenului). La aceste temperaturi substanţele organice sînt în fază de vapori, astfel încît procesele de dehidrogenare aplicate industrial se operează în fază gazoasă pe catalizatori solizi. Întrucît reacţiile de dehidrogenare au loc cu

Scanned with OKEN Scanner

creșterea volumului, conform principiului *Le Chatellier* ele sînt favorizate de presiuni scăzute. Scăderea presiunii parțiale se poate realiza prin diluarea cu abur sau cu gaz inert sau prin funcționare sub vaccum. Operarea sub vacuum este evitată atît din motive de securitate (pătrunderea aerului ar forma cu vaporii substanțelor organice amestecuri explozive), cît și datorită costurilor privind comprimarea produsului rezultat. Prin diluarea cu azot, metan sau bioxid de carbon se îngreunează recuperarea produsului de reacție datorită volumelor mari de gaze. La folosirea aburului, acesta condensează prin răcire și se separă ușor de produsul de reacție prin decantare. În afară de aceasta, aburul are o căldură specifică bună și reacționează cu cocsul depus pe catalizator conform reacției de formare a gazului de apă :

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad (8.58)$$

Ca urmare a acestei reacții, în cele mai multe cazuri, o regenerare specială a catalizatorului nu mai este necesară. În schimb, aburul are dezavantajul că acționează asupra stabilității catalizatorului, astfel încît acesta trebuie ales în mod corespunzător. Dacă activitatea sistemului catalitic scade în timp, ca urmare a unei operări necorespunzătoare, el trebuie regenerat prin arderea cocsului cu un amestec de abur și aer.

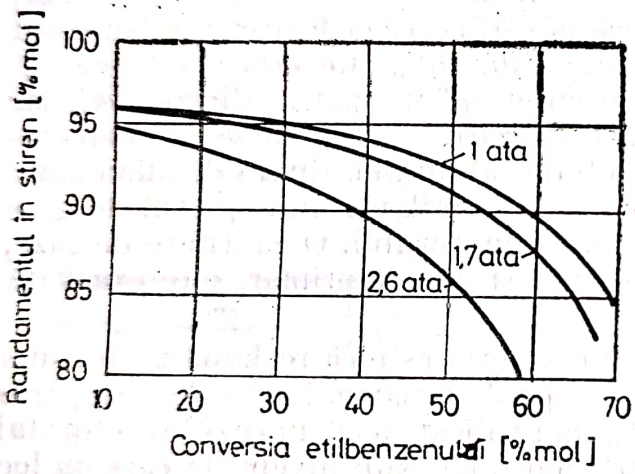


Fig. 8.32. Efectul presiunii și a conversiei etilbenzenului asupra randamentului în stiren.

În figura 8.32 se prezintă efectul presiunii și a conversiei etilbenzenului asupra randamentului în stiren. Se observă că cu creșterea presiunii de operare și a conversiei etilbenzenului randamentul în stiren scade mult.

În majoritatea instalațiilor se operează la presiuni apropiate de cea atmosferică, ținîndu-se seama de pierderea de presiune în stratul de catalizator și în echipamentele în aval de reactor. În general presiunea este de 0,5—0,8 at, iar presiunea parțială a hidrocarburii în amestec cu aerul mult redusă.

În ceea ce privește temperatura, atît etilbenzenul cît și stirenul se descompun la temperaturi peste 610°C în condiții de durate de staționare normale. Pe de altă parte, însă, temperatura trebuie menținută la această valoare, întrucît la temperaturi mai scăzute conversia la o trecere scade mult.

În procesul de dehidrogenare a etilbenzenului au loc o serie de reacții secundare și anume desalchilarea etilbenzenului la benzen și toluen conform reacțiilor :

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \rightarrow C_6H_6 + CH_2 = CH_2 \qquad (5.59)$$

$$C_6GH_5-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_4 \qquad (8.60)$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidrogenul necesar reacţiei (8.60) este prezent în cantităţi mari din reacţia principală de dehidrogenare

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2 \qquad (8.61)$$

De asemenea, în cursul procesului au loc reacţii ce conduc la formarea de cocs, care se depune pe catalizator reducînd proprietăţile catalitice ale acestuia. Aburul introdus în etilbenzen ajută în mare măsură la reducerea depunerilor de cocs.

Drept catalizatori de dehidrogenare se utilizează în general oxizi ai elementelor din grupele IV pînă la VI din sistemul periodic, în special oxizi de fier sau oxizi de crom cu promotori K_2O, $Ce\,O_2$, TiO_2, SiO_2, MgO. Adaosul de săruri de K (uzual sub formă de carbonat sau oxid) la catalizatorii de oxid de fier are rolul de a promova eliminarea cocsului prin reacţia de formare a gazului de apă în prezenţa aburului. În acest fel nu mai este necesară regenerarea periodică a catalizatorului. Adăugarea de oxid de crom ar contribui, după unii cercetători, la prelungirea vieţii catalizatorului [37]. În schimb clorurile din alimentare ar avea un efect de otrăvire asupra catalizatorului. Alţii, din contră, consideră că în cantitate mică clorurile favorizează reacţia [38]. Un catalizator folosit de Shell conţine 87% Fe_2O_3, 11% KOH şi 2% $Cr\,O_3$ [39], [40].

Monsanto propune, într-un sistem de 2 reactoare adiabatice în serie, un catalizator de mare selectivitate în primul reactor şi unul cu activitate ridicată în al doilea, unde datorită conversiei ridicate scade viteza de reacţie [41]. Au fost propuşi şi alţi catalizatori [36], [37], [42]. S-a constatat că particule mici de catalizatori au o activitate mai mare, dar prezintă dezavantajul unor pierderi de presiune mai mari.

Studii făcute privind procesul de dehidrogenare a etilbenzenului au arătat că timpul de staţionare a etilbenzenului şi stirenului în spaţii lipsite de catalizator trebuie să fie redus la minim. În acest scop, la reactorul izoterm umplerea cu catalizator se face nu numai în ţevi, ci şi în spaţiul deasupra ţevilor din capacul reactorului.

Dehidrogenarea etilbenzenului se poate realiza şi în absenţa catalizatorului la 700—800°C, cu conversii de 20—30%, dar cu randamente mici de 50—60±% [43]. Cinetica reacţiei de dehidrogenare a benzenului a fost studiată de un grup de cercetători în 1965 [44].

8.9.7. Tipuri de reactoare de dehidrogenare

Reactoarele de dehidrogenare a etilbenzenului, atît cel adiabatic cît şi cel izoterm, au suferit multe îmbunătăţiri [45]. S-au propus reactoare adiabatice cu cădere de presiune redusă, în care reactanţii circulă radial prin stratul de catalizator, dintr-o ţeavă centrală, produsul de reacţie fiind colectat la peretele reactorului. În alte alternative se utilizează 2 reactoare adiabatice în serie cu încălzirea amestecului de reacţie între cele 2 straturi cu abur supraîncălzit sau gaze de ardere [46], [47], [48]. Utilizarea mai multor reactoare în serie tinde de fapt să se apropie de un reactor izoterm, mai ales dacă numărul reactoarelor este mare. În acest fel,

Scanned with OKEN Scanner

vîrful de temperatură scade, ceea ce permite creşterea randamentului prin micşorarea reacţiilor de cracare. Utilizarea de gaze combustibile pentru încălzirea amestecului între trepte reduce consumul de abur, dar scumpeşte investiţia. În prezent există tendinţa de a creşte conversia de la 40% la 60% cu scopul reducerii costurilor de separare a stirenului prin fracţionare şi a costurilor de recirculare a etilbenzenului. Aceasta conduce însă la randamentele mai scăzute în stiren, conform figurii 8.32.

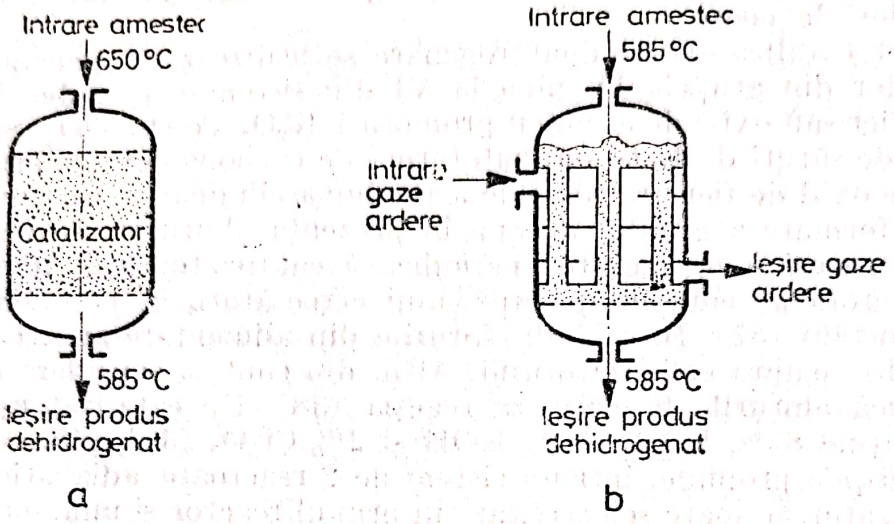


Fig. 8.33. Tipuri de reactoare de dehidrogenare a etilbenzenului.:
a — reactor adiabatic; *b* — reactor izoterm.

Reactoarele adiabatice se pot construi pentru capacităţi de 150 000 t/an stiren. În figura 8.33 se prezintă cîteva tipuri de reactoare: adiabatic şi izoterm. Reactoarele izoterme se construiesc cu ţevi de 3—5 m lungime şi diametru de 4—6". Cu un singur reactor se pot realiza capacităţi pînă la 200 000 t/an etilbenzen [36].

8.9.8. Purificarea stirenului

Purificarea stirenului se realizează într-un sistem de 3 coloane. Într-o alternativă utilizată de *Cosden/Badger* cantităţi mici de benzen şi toluen ce se formează ca urmare a reacţiilor secundare (8.59 şi (8.60) se îndepărtează în prima coloană şi se recirculă în instalaţia de dezalchilare. Stirenul se separă de etilbenzen într-o coloană ce operează sub vacuum, în scopul menţinerii temperaturii cît mai jos posibil, pentru a minimaliza polimerizarea stirenului. În ultima coloană se separă stirenul de cantităţi mici de rezidiu şi polimeri.

Într-o altă alternativă (*CdF Chemie—Technip, Monsanto*), în prima coloană se separă pe vîrf, odată cu benzenul şi toluenul, întreaga cantitate de etilbenzen. Această alternativă are dezavantajul că cea mai importantă operaţie şi anume separarea etilbenzenului de stiren se face în condiţii de vacuum mai puţin controlat din cauza conţinutului variabil de apă şi a gazelor dizolvate în stirenul brut.

Scanned with OKEN Scanner

În figura 8.34 se prezintă comparativ cele 2 scheme de purificare [49]. În unele cazuri, amestecul de benzen și toluen este fracționat într-o coloană mică, benzenul fiind recirculat la producerea etilbenzenului, iar toluenul — la dezalchilare.

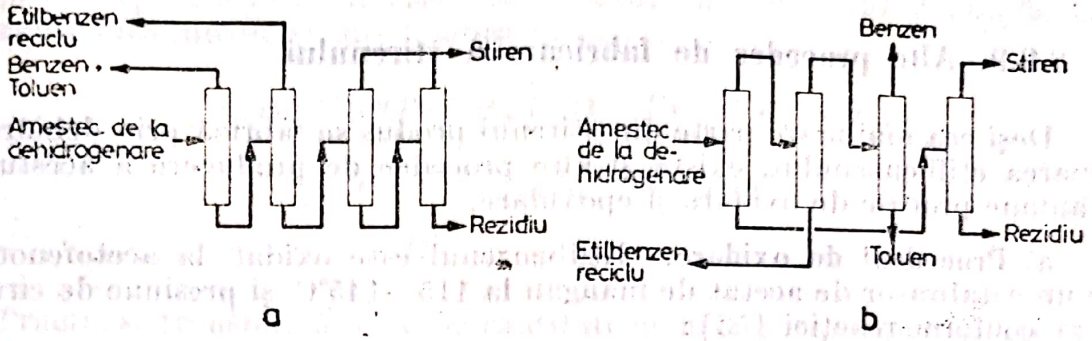


Fig. 8.34. Scheme de purificare a stirenului :
a — tehnologia *Cosden-Badger* ; *b* — tehnologia *Monsanto, CdF-Chimie/Technip.*

În cazul cel mai frecvent al primei alternative, cînd separarea se face numai între etilbenzen și stiren, produsul de vîrf al coloanei conține circa 2% stiren și este recirculat la faza de dehidrogenare. Stirenul din baza coloanei conține 0,1% etilbenzen, precum și cantități mici de reziduu și polimeri [50]. În această coloană temperatura de vîrf este limitată la 45—50°C, astfel încît condensarea vaporilor să se poată face cu apă de răcire sau aer. Aceste condiții reclamă o presiune absolută de 50 mm Hg la vîrful coloanei [51].Pentru a avea în baza coloanei o temperatură cît mai scăzută, pierderea de presiune în coloană trebuie să fie minimă. La o pierdere de 150 mm Hg presiunea absolută în bază este de circa 200 mm Hg, ceea ce corespunde unei temperaturi de aproximativ 105°C. Multă vreme această separare nu a fost posibilă cu o singură coloană, neputîndu-se realiza o cădere de presiune atît de mică, cu tipul obișnuit de talere, la un număr de circa 80 talere. Se foloseau 2 coloane fiecare avînd o presiune de 50 mm Hg la vîrf. Produsul din baza primei coloane era alimentat la vîrful celei de a doua coloane, iar vaporii din vîrful coloanei a doua erau condensați și lichidul pompat la baza primei coloane și reevaporizat. Datorită utilizării a 2 refierbătoare consumul de abur era ridicat (12—14 kg/kg stiren în cazul unei alimentări cu 40—50% stiren). Odată cu apariția talerelor sită cu o singură coloană este posibil de realizat această separare [52]. Întrucît reziduul de la baza coloanei de purificare a stirenului conține stiren în cantitate de 10—12%, el este distilat, de obicei discontinuu într-un blaz ce funcționează sub vacuum, pentru a recupera stirenul ce se recirculă în alimentarea coloanei de purificare.

Pentru a reduce polimerizarea, în coloana de separare a stirenului se introduc inhibitori cum este sulful sau dinitrofenolul. Inhibitorul este dozat fie în alimentarea coloanei, fie în vasul de reflux. În coloana de purificare a stirenului se poate utiliza și *p-terț*-butilcatechină ca inhibitor în concentrații mici. El se folosește și pentru inhibarea stirenului în depozit. În acest caz, înainte de a fi trimis la polimerizare, stirenul este desinhibat prin distilare într-o coloană în care pe vîrf se separă continuu stiren mono-

Scanned with OKEN Scanner

mer, iar în blaz-discontinuu gudroane și inhibitor, care se trimit în blazul de „stocare" a rezidiului. Gudronul ce rămîne în blaz este trimis pentru ardere sau poate fi înglobat în bitum.

8.9.9. Alte procedee de fabricare a stirenului

Deși cea mai mare parte din stirenul produs se fabrică prin dehidrogenarea etilbenzenului, există și alte procedee de producere a acestuia și anume procese de oxidare și epoxidare.

a) **Procedeul de oxidare.** Etilbenzenul este oxidat la acetofenonă pe un catalizator de acetat de mangan la 115—145°C și presiune de circa 3 at conform reacției [53]:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5 - COCH_3 + H_2O \qquad (8.62)$$

Aceasta este apoi redusă la α-feniletilalcool folosind hidrogen pe un catalizator de Cu/Cr/Fe la 150°C și aproximativ 10 at:

$$C_6H_5 - COCH_3 \rightarrow C_6H_5CH(OH)\,CH_3 \qquad (8.63)$$

Prin deshidratarea alcoolului pe catalizator de Ti la 280°C și presiune atmosferică se obține stiren

$$C_6H_5-CH\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_5-CH=CH_2+H_2O \qquad (8.64)$$

Procedeul prezintă dezavantajul că faza de oxidare este corozivă și se obțin randamente în stiren cu circa 10% mai mici decît în cazul dehidrogenării. Totuși această cale de obținere a stirenului nu a fost părăsită. *Distillers* a experimentat în 1964 un procedeu de oxidare folosind aer și un catalizator de oxid de stibiu. Prin adăugare de halogeni la oxigen, randamentele se îmbunătățesc [54], [55]. Ca halogen se utilizează iod (0,02—0,07 mol iod/mol etilbenzen) sau brom [56]. Acest procedeu reclamă materiale speciale datorită mediului coroziv.

Shell a elaborat un procedeu în care etilbenzenul reacționează cu bioxid de sulf în prezența unui catalizator fosfat metalic la 450—600°C, iar randamentul în siren ar fi comparabil. Acest procedeu nu a fost însă aplicat industrial.

b) **Procedeul de epoxidare.** Un procedeu de fabricare a stirenului concomitent cu propenoxid a fost elaborat de *Halcon* [58]. Etilbenzenul este oxidat cu aer la hidroperoxid de etilbenzen [59].

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5 - CH\,(OOH)CH_3 \qquad (8.65)$$

Scanned with OKEN Scanner

Oxidarea etilbenzenului la hidroperoxid are loc cu aer în fază lichidă la temperatura de 130°C și 3,5 at, de obicei fără catalizator. La o trecere, conversia este de 13%, iar randamentul de 84%, subprodusele fiind metilfenilcarbinol și acetofenonă. Amestecul de reacție este distilat pentru a recircula etilbenzenul neconvertit. Hidroperoxidul se concentrează prin evaporare în film. Prin reacția dintre hidroperoxid și propilenă rezultă propenoxid și metilfenilcarbinol.

$$C_6H_5CH(OOH)CH_3+CH_3-CH=CH_2\rightarrow CH_3-$$

$$-CH-CH_2+C_6H_5-CH(OH)CH_3 \qquad (8.66)$$
$$\diagdown\,O\,\diagup$$

Practic se transformă întreaga cantitate de hidroperoxid, iar selectivitatea față de propenoxid este ridicată. Propilena nereacționată se îndepărtează din efluentul de la epoxidare și se recirculă după o purificare prealabilă. Propenoxidul este separat și apoi supus purificării. La distilarea propenoxidului brut în produsul din bază se obține un amestec de metilfenilcarbinol, acetofenonă și etilbenzen. Acesta din urmă, după separare, se recirculă la prima fază de reacție. Amestecul de metilfenilcarbinol și acetofenonă este supus deshidratării la temperatura de 260—250°C folosind TiO_2 drept catalizator. Se obține stiren cu randament de circa 90% [60] conform reacției:

$$C_6H_5-CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CH_3\end{matrix}\xrightarrow[-H_2O]{}C_6H_5-CH=CH_2 \qquad (8.67)$$

Acetofenona nu este afectată. Amestecul de stiren și acetofenonă se separă într-o coloană. Cantitatea relativ mică de acetofenonă este în general hidrogenată la metilfenilcarbinol pentru a recupera stirenul.

Instalații folosind acest procedeu numit „*oxirane*" s-au construit la *Puertolana* (Spania) în 1973 [61] și la *Chiba* (Japonia) în 1976 [62].

c) **Alte procedee.** Prin clorurarea în catenă laterală a etilbenzenului, urmată de dehidroclorurare se obține stiren. De asemenea, prin clorurarea în catenă laterală a etilbenzenului, hidroliza la alcoolul corespunzător și deshidratarea acestuia. Aceste procedee reclamă folosirea clorului și au desavantajul că stirenul monomer este contaminat cu produși cloruraţi. Costul stirenului este mai ridicat.

8.9.10. Calculul bilanțului material

Pentru producerea etilbenzenului prin alchilare în fază lichidă cu catalizator $AlCl_3$, calculul bilanțului material este prezentat în lucrarea „*Ingineria derivaților etilenei și propilenei vol. 2. Derivații propilenei*" de *V. Măcriș*, cu exemplu numeric pentru o cantitate de 100 kmol etilbenzen [63].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calculul bilanțului material la dehidrogenarea etilbenzenului se consideră procedeul cu reactor adiabatic cu 2 straturi și încălzire cu abur supraîncălzit între straturi, pe catalizator pe bază de oxizi de fier la temperatura de 620°C și presiunea de 2 ata.

Ipoteze de calcul

a) Puritatea stirenului obținut se admite circa 99,7% restul de impurități fiind etilbenzen.

b) Se consideră pierderi de stiren în apa de spălare a efluentului 0,02%, în gazele reziduale 0,05% și în gudron circa 2%.

c) Selectivitatea față de stiren se admite între 85 și 90%. Circa 5—10% din etilbenzen se convertește la toluen conform reacției (8.60), circa 5% se desalchilează la benzen conform reacției (8.59) și 0,3% se transformă în gudron.

d) Conversia etilbenzenului la o trecere prin reactor se consideră aproximativ 60%.

e) Se admite un raport abur de diluție/etilbenzen cuprins între 2,5/1 și 3,0/1. Circa 0,2% din aburul de diluție participă la reacția de reformare a metanului produs conform reacției (8.57).

f) O parte din etilena produsă conform reacției (8.59) participă la reacția de formare a gudronului, considerat ca polietilbenzen. Circa 75% din etilenă se hidrogenează la etan cu hidrogenul prezent în gazele reziduale.

g) Conținutul de stiren în etilbenzenul recirculat la reacție se consideră circa 0,8%.

h) Efluentul de la reactor după răcire la 180°C prin schimb de căldură indirect, se răcește la 110°C prin spălare cu condensul de 40°C provenit din aburul de diluție. Răcirea în continuare a efluentului gazos se face în trepte pînă la +8°C în vederea retinerii hidrocarburilor lichide antrenate.

i) La separarea etilbenzenului de stiren, rămîne în stiren circa 0,6% din etilbenzen.

j) În coloana de separare a fracției benzen-toluen de etilbenzen se consideră că întreaga cantitate de etilbenzen rămîne în baza coloanei. Circa 10% din toluen și o cantitate corespunzătoare de benzen trec în etilbenzenul care se recirculă la reacție.

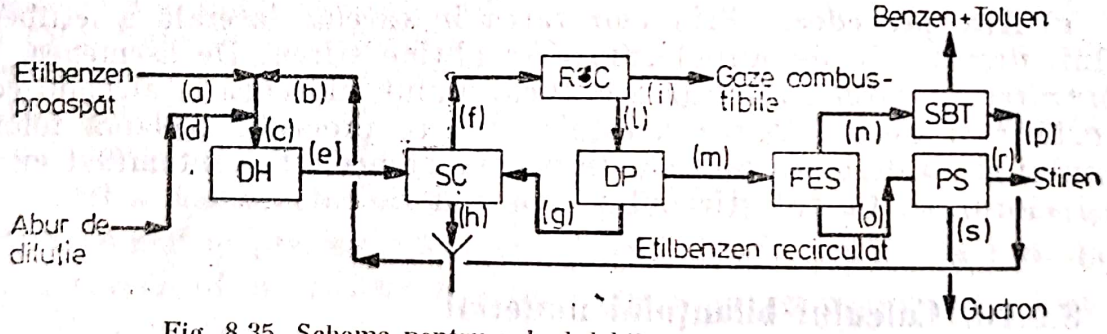


Fig. 8.35. Schema pentru calculul bilanțului material:
DH — dehidrogenare; *SC* — spălare cu condens a efluentului; *RGC* — răcire gaze-condensare; *FES* — fracționare etilbenzen-stiren; *PS* — purificare stiren; *SBT* — separare benzen-toluen; *DP* — decantare produs; *a*... *s* — fluxuri tehnologice.

Procedura de calcul. Urmărind schema din figura 8.35 pentru calculul bilanțului material se procedează astfel după cum urmează.

1. Ținînd seama de puritatea stirenului admisă la pct. a) și de pierderile de stiren de la pct. b) se determină cantitatea de stiren ce trebuie produsă.

2. Se determină stoichiometric cantitatea de etilbenzen consumată în reacția principală de dehidrogenare și în reacțiile secundare ce conduc la toluen, benzen și gudron ținînd seama de selectivitățile admise la pct. c). La această cantitate se adaugă pierderile de etilbenzen în apa de spălare, în gazele reziduale, la distilare și în stirenul produs și se determină necesarul de etilbenzen proaspăt.

Admițînd conversia etilbenzenului la o trecere conform pct. d) se determină cantitatea de etilbenzen în alimentarea reactorului și respectiv cea care se recirculă. Se calculează asfel conținutul de etilbenzen în efluent.

3. Pe baza selectivităților de la pct. c) se determină stoichiometric cantitățile de toluen și benzen ce se formeqză în reacțiile secundare. Ținînd seama de ipoteza de la pct. j) se calculează cantitatea de toluen ce rămîne în etilbenzenul recirculat și în funcție de raportul volatilităților toluen/benzen și cantitatea de benzen ce rămîne în produsul din baza coloanei.

4. Conform ipotezei de la pct. e) se determină cantitatea de abur de diluție și cantitatea de abur ce participă la reacția de reformare a metanului produs.

5. Se determină stoichiometric cantitățile de hidrogen, metan, etilenă ce se formează ca urmare a reacției de dehidrogenare și a reacțiilor secundare de desalchilare, precum și cantitățile de gaze formate (CO_2, H_2) și consumate (CH_4) în reacția de reformare a metanului produs.

Ținînd seama de ipoteza f) se determină etilena consumată pentru formarea gudronului și hidrogenată la etan, precum și cantitatea de gudron formată ca polietilbenzen.

6. În baza conținutului de stiren în etilbenzenul recirculat de la pct. g) se calculează cantitatea de stiren ce se recirculă, respectiv cantitatea de stiren în efluentul de la reacție.

7. Dintr-un bilanț termic în condițiile admise la pct. h) se calculează cantitatea de apă de spălare a efluentului gazos.

Pentru a determina cantitatea de hidrocarburi lichide antrenate cu gazele reziduale după răcirea și condensarea efluentului la $+8°C$, se calculează fracțiile molare (x_i) ale benzenului, toluenului, etilbenzenului și stirenului în amestecul de hidrocarburi ce condensează. Se determină, de asemenea, cantitatea de apă antrenată cu gazele necondensabile.

8. La fracționarea etilbenzenului de stiren se calculează cantitatea de etilbenzen ce rămîne în stiren conform ipotezei de la pct. i) și ținînd seama de pierderile de etilbenzen la distilare se determină cantitatea de etilbenzen ce se recirculă.

În baza ipotezei j) se determină cantitățile de toluen și benzen ce rămîn în etilbenzenul recirculat și cele care rezultă ca produse decundare.

Exemplu de calcul. Mai jos se dă un exemplu de calcul a bilanțului material la producerea a 100 kg stiren prin dehidrogenarea etilbenzenului.

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră că se produce stiren de ~ 99,7%, restul fiind etilbenzen.

	kg
	99,66
Cantitatea de stiren necesară	
Pierderi de stiren:	
— în apa de spălare a efluentului (~ 0,02%)	0,02
— cu gazele reziduale (~ 0,05% urmînd a se verifica)	0,05
— gudron (~ 2%)	1,97
Stiren ce trebuie produs	= 101,70

A. REACȚIE

a) Etilbenzen Cantitatea de etilbenzen consumată:	kg	Selectivitate, %gr
— în reacția de formare a stirenului	101,79. 106/104 = 103,65	87,17
— în reacția de desalchilare la toluen	9,71	8,17
— în reacția de desalchilare la benzen	5,20	4,38
— transformat în gudron	0,33	0,28
Total etilbenzen transformat	= 118,89	100,00

Pierderi de etilbenzen:	
— cu apa de spălare a efluentului (0,02%)	0,02
— cu gazele reziduale (se va verifica)	0,13
— cu stirenul produs 100,00 — 99,66	0,34
— la distilarea etilbenzenului (~ 0,2%)	0,18
Total pierderi	= 0,67

Etilbenzen proaspăt necesar, sumă = 119,56

Se consideră conversia etilbenzenului în reactor fiind egală cu ~ 59,6%. Cantitatea de etilbenzen în alimentarea reactorului:

$$118,89/0,596 = 199,56 \text{ kg}$$

Etilbenzen neconvertit ce se recirculă: 199,56 — 119,56 = 80,00 kg
Efluentul de la reacție conține etilbenzen: 80,00 + 0,67 = 80,67 kg

b) Toluen

Se formează în cursul reacției 9,71 · 92/106 = 8,43 kg

Se consideră că în coloana de separare a fracției benzen-toluen de etilbenzen rămîne în etilbenzenul recirculat circa 10% din toluenul conținut în alimentare, respectiv 0,83 kg.

Efluentul de la reacție conține: 8,43 + 0,83 = 9,26 kg

c) Benzen

Se formează în cursul procesului 5,2. 78/106 = 3,83 kg

Rămîne în etilbenzenul recirculat din baza coloanei de separare a fracției benzen-toluen, ținînd seama de raportul volatilităților toluen/benzen de 1/2,7 la temperatura din baza coloanei de 135°C, o cantitate de benzen de:

$$0,83. 1/2,7 = 0,31 \text{ kg}$$

Efluentul de la reacție conține: 3,83 + 0,31 = 4,14 kg

d) Abur

Cantitatea de abur utilizată (*d*) la un raport abur/etilbenzen de 2,61/1 este:

$$199,56. 2,6 = 518,86 \text{ kg.}$$

Se consideră că circa 0,2% respectiv 0,97 kg participă la reacția de reformare a metanului.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de abur în efluent 518,86 — 0,97 = 517,89 k

e) Gaze reziduale

— Hidrogen

Se formează în cursul reacției: kg

— dehidrogenare a etilbenzenului 103,65. 2/106 = 1,95

— de reformare a metanului cu abur

0,97. 8/2. 18 = 0,21

Total 2,16

Se consumă în reacția de:

— desalchilarea etilbenzenului la toluen

9,71·2/106 = 0,18

— hidrogenarea etilenei la etan

0,83· 2/2· 18 = 0,06

Total hidrogen în gaze, diferența = 192

— Metan

Se formează în reacția de desalchilare la toluen

9,71· 16/106 = 1,46

Se consumă în reacția de reformare

0,97· 16/2· 18 = 0,43

Total metan în gaze, diferența = 1,03

— Etilenă

Se formează în reacția de desalchilare la benzen 5,20·28/106 1,37

Se consumă în reacția de formare a polietilbenzenului 0,26

Total etilenă în gaze, diferența = 1,11

Se hidrogenează la etan circa 75%, respectiv 0,83 kg și rezultă

0,83. 30/28 = 0,89 kg etan

Total etan-etilenă (1,11 — 0,83) + 0,89 = 1,17

— Bioxid de carbon

Rezultă ca urmare a reacției de reformare a metanului

0,97. 44/2. 18 = 1,19

Total gaze rezultate:

$$1,92\,(H_2) + 1,03\,(CH_4) + 1,17\,(C_2'' + C_2) + 1,19\,(CO_2) = 5,31 \text{ kg}$$

f) Gudron

Cantitatea de gudron ce se formează considerînd că acesta reprezintă polietilbenzen (gr. moleculară 190)

0,33· 190/106 = 0,59 kg

Etilenă consumată în formarea gudronului : 0,33 · 3 · 28/106 = 0,26 kg

g) Stiren

Se formează în cursul procesului : 101,70 kg

Se recirculă odată cu etilbenzenul, considerînd că acesta conţine 0,8% gr. stiren faţă de etilbenzen, 80 · 0,8/100 = 0,67 kg

Efluentul de la reacţie conţine 10,70 + 0,67 = 102,37 kg

h) Total

— Fluxul de alimentare a reactorului de dehidrogenare (*e*) conţine :

$$199,56\,(EB) + 0,67\,(S) + 0,83\,(T) + 0,31\,(B) + 518,86\,(Abur) = 720,32 \text{ kg}$$

— Efluentul de la reactor (*e*) are compoziţia :

$$80,67\,(EB) + 102,37\,(S) + 9,26\,(T) + 4,14\,(B) + 5,31(Gaze) + 517,89\,(Abur) +$$

$$+ 0,59\,(Gudron) = 720,23 \text{ kg}$$

B. SPĂLARE, CONDENSARE, RĂCIRE GAZE

a) Apă

Se utilizează o cantitate de apă de spălare necesară răcirii efluentului gazos de la 180°C la 110°C. Cantitatea de căldură ce trebuie preluată :

$$720,23 \cdot 0,4078\,(180 - 110) = 20\,560 \text{ kcal}$$

unde : 0,4078 — căldura specifică medie a efluentului gazos la temperatura de 150°C, kcal/kg, °C.

Cantitatea de apă de răcire, admiţînd că aceasta se încălzeşte de la 40°C la 80°C :

$$20\,560/(80 - 40) = 514 \text{ kg}$$

Această cantitate este aproximativ egală cu condensul provenit din aburul de diluţie (517,89 kg minus pierderile), care serveşte drept apă de spălare.

Apa de spălare cu temperatura de 80°C, care se trimite la canalizare conţine dizolvate la 100 kg apă : 4 gr. etilbenzen (0,02 kg), 4 gr. stiren (0,02 kg) şi 2 gr. toluen (0,01 kg).

b) Hidrocarburi

Efluentul gazos la 110°C se răceşte în trepte pînă la + 8°C cînd apa şi cea mai mare parte din hidrocarburi condensează. După separarea apei de hidrocarburi, acesta serveşte drept apa de spălare, iar aşa zisul ,,ulei de cuptor'' este trimis la fracţionare.

Fracţiile molare ale hidrocarburilor în fază lichidă după condensare :

	kg	kmoli	fr. molară
Benzen :	4,14	0,053	0,03
Toluen : 9,26 — 0,01	9,25	0,100	0,06
Etilbenzen : 80,67 — 0,02	90,65	0,760	0,40
Stiren : 102,37 — 0,02	102,35	0,984	0,51
Total :		1,879	100,00

Cantitatea de gaze necondensabile :

	kg	kmoli
Hidrogen	1,92	0,96
Metan	1,03	0,06
Etan-etilenă	1,17	0,04
Bioxid de carbon	1,19	0,03
Total :	5,31	1,09

Scanned with OKEN Scanner

Hidrocarburi antrenate cu gazele necondensabile la + 8°C

		kg
Benzen :	1,09. 0,035· 0,03· 78/(1 — 0,0036)	= 0,09
Toluen :	1,09· 0,013· 0,06· 92/(1 — 0,0036)	= 0,08
Etilbenzen :	1,09· 0,003· 0,40· 106/(1 — 0,0036)	= 0,13
Stiren :	1,09· 0,001· 0,51· 104/(1 — 0,0036)	= 0,05

unde : 0,035 ; 0,013 ; 0,003 ; 0,001 — presiunile de vapori ale benzenului, toluenului, etilbenzenului și stirenului la + 8°C, ata

$$0{,}0036 = 0{,}035 \cdot 0{,}03 + 0{,}013 \cdot 0{,}06 + 0{,}003 \cdot 0{,}40 + 0{,}001 \cdot 0{,}51$$

Cantitatea de apă antrenată cu gazele necondensabile la + 8°C

$$1{,}09 \cdot 0{,}03 \cdot 18/(1 - 0{,}03) = 0{,}61 \text{ kg}$$

c) Total

Fluxul de gaze (*i*) conține :

$$5{,}31 \text{ (Gaze)} + 0{,}09 \text{ (B)} + 0{,}08 \text{ (T)} + 0{,}13 \text{ (EB)} + 0{,}05 \text{ (S)} + 0{,}61 \text{ (Apă)} = 6{,}27 \text{ kg}$$

Condensatul total după răcirea efluentului gazos în trepte până la + 8°C (*e*) are compoziția :

$$80{,}52 \text{ (EB)} + 102{,}30 \text{ (S)} + 9{,}17 \text{ (T)} + 4{,}05 \text{ (B)} + 517{,}28 \text{ (Apă)} = 713{,}32 \text{ kg}$$

C. FRACȚIONARE

a) Etilbenzen

	kg
Cantitatea de etilbenzen ce intră la fracționare	= 80,52
Rămîne în produsul din baza coloanei ~0,6%, respectiv	= 0,34
Se pierde la distilare	= 0,18
Pleacă pe vîrful coloanei, diferența	= 80,00

Această cantitate se separă la baza coloanei de separare benzen-toluen (*f*) și se recirculă la reacție.

b) Toluen

	kg
Cantitatea de toluen ce intră la fracționare	9,16
Rămîne în etilbenzenul recirculat (vezi pct./Ab)	0,83
Pleacă pe vîrful coloanei, diferența;	8,33

c) Benzen

	kg
Cantitatea de benzen ce intră la fracționare	4,05
Rămîne în etilbenzenul recirculat (vezi pct. A/c)	0,31
Pleacă pe vîrful coloanei, diferența :	3,7

d) Gudron

La gudronul format în cursul reacției se adaugă sulful ce se introduce ca inhibitor, 0,2% față de stiren, respectiv 0,2 kg.

Cantitatea de gudron (*s*) reprezintă : 0,59 + 0,20 = 0,79 kg

e) Stiren

	kg
Cantitatea de stiren ce intră la fracționare	= 102,30
Pleacă cu etilbenzenul la vîrful coloanei (vezi pct. A/g)	= 0,67

Scanned with OKEN Scanner

Rămîne în produsul din bază, diferența = 101,63
Rămîne în gudron la purificarea stirenului (după stoarcere) = 1,97

Se obține stiren pur, diferența = 99,66

La o puritate de 99,66% cantitatea de stiren tehnic este de 100kg.

f) Total

Fluxul ce intră în coloana de fracționare etilbenzen-stiren conține :

$$80{,}52\ (EB) + 102{,}30\ (S) + 9{,}16\ (T) + 4{,}05\ (B) + 0{,}59\ (Gudron) = 196{,}62\ kg$$

Alimentarea coloanei de purificare stiren (*o*) are compoziția

$$0{,}34\ (EB) + 101{,}63\ (S) + 0{,}79\ (Gudron) = 102{,}75\ kg$$

Alimentarea coloanei de separare benzen-toluen (*n*) conține

$$80{,}00\ (EB) + 0{,}67\ (S) + 9{,}16\ (T) + 4{,}05\ (B) = 93{,}88\ kg$$

Fluxul de etilbenzen recirculat (*p*) are compoziția :

$$80{,}00\ (EB) + 0{,}67\ (S) + 0{,}83\ (T) + 0{,}31\ (B) = 81{,}81\ kg$$

Gudronul obținut (*s*) are compoziția

$$1{,}97\ (S) + 0{,}79\ (Gudron) = 2{,}76\ kg$$

Fracția de benzen-toluen conține :

$$8{,}33\ (T) + 3{,}74(B) = 12{,}07\ kg$$

8.9.11. Caracteristici fizice ale produselor

Etilbenzenul este un lichid incolor, cu miros tipic, aromatic. Punctul de fierbere la presiunea atmosferică este de 136,2°C. Temperatura de solidificare —95°C [27].

Principalele caracteristici fizice ale stirenului sînt :

Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C: 145,0
Temperatura de congelare, °C — 30,6
Densitate la temperatura :

[°C]	0	20	40	60	80	100	150
[g/cm³]	0,9237	0,9059	0,8880	0,8702	0,8524	0,8346	0,7900

Căldură specifică (lichid) la temperatura :

[°C]	0	20	40	60	80	100	120	150
[cal/g, °C]	0,3910	0,4039	0,4178	0,4329	0,4510	0,4739	0,5029	0,5349

Căldura specifică vapori, la 25°C, cal/kg, °C : 0,2818
Căldura de vaporizare la 25°C și 145°C, cal/g : 102,4 ; 84,69

Scanned with OKEN Scanner

Viscozitate la temperatura

[°C]	0	20	40	60	80	100	120	140
[cP]	1,040	0,763	0,586	0,470	0,385	0,326	0,278	0,243

Tensiune superficială la 20°C şi 140°C, dyn/cm = 30,86; 25,30
Indice de refracţie la 20°C = 1,5439
Căldură de formare lichid la 25°C, [kcal/mol] = 35,22
Căldură de combustie gaz la 25°C [kcal/mol] = 1018,83
Căldură de polimerizare [kcal/mol] = 17,8
Presiune de vapori, mmHg $\log p = 6{,}95711 - 1445{,}59/(209{,}43 + t°C)$

Presiune critică [atm] = 37,6
Temperatură critică [°C] = 369,0
Volum critic [cm^3/g] = 3,55

Stirenul este solubil în orice proporţie în majoritatea solvenţilor organici ca: acetonă, tetraclorură de carbon, benzen, eter, etanol, *n*-heptan. Solubilitatea stirenului în apă la 25°C este de 0,032%, iar a apei în stiren 0,070 g.

8.9.12. Specificaţia produselor. Metode de analiză

Calitatea etilbenzenului produs prin alchilare este aproximativ aceeaşi în toate procedeele. El trebuie să îndeplinească condiţiile cerute pentru stiren grad polimerizare. Mai jos se prezintă o specificaţie tipică a etilbenzenului [63].

Greutate specifică = 0,8715
Culoare, APHA = 4
Compoziţie [% gr]

— etilbenzen	min.	99,6	— etiltoluen	= 0,02
— nearomate	=	0,2	— butilbenzen	= 0,01
— toluen	=	0,1	— dietilbenzen	= 0,005
— benzen	=	0,6	— clor total, ppm	= 3
— *n*- şi *i*-propilbenzen	=	0,03	— sulf total, ppm	= 2

Etilbenzenul trebuie să fie lipsit de dietilbenzen, întrucît la dehidrogenare acesta dă divinilbenzen, care se separă greu la purificarea stirenului.

Calitatea stirenului grad polimerizare este:

Puritate [% gr]	= 99,6	Clorură (Ca Cl) [ppm]	= 10
Aldehide (c CHO) [ppm]	= 10	Sulfuri (Ca S) [ppm]	= 10
Peroxizi (ca H_2O_2) [ppm]	= 5	Culoare [APHA]	= < 5
		Terţ-butil catechină [ppm]	= 12

Pentru analiza etilbenzenului şi stirenului se foloseşte cromatografia de gaze. Conţinutul de stiren se determină prin măsurarea temperaturii de congelare cu o precizie de 0,05%. Aldehidele se determină făcînd să reacţioneze o soluţie neutrală de stiren în metanol cu clorură de hidroxilamină neutralizată. Acidul clorhidric generat — direct proporţional cu oxima formată cu aldehidele — se titrează. Peroxizii se determină prin reacţia probei de stiren cu iodură de potasiu în alcool *izo*-propilic. Iodul eliberat prin oxidare este titrat cu tiosulfat de sodiu pînă cînd dis-

pare culoarea. Peroxizii reprezintă impurităţi nedorite, întrucît cantităţi mici au o acţiune puternică asupra vitezei de polimerizare a monomerului. Analiza clorului şi sulfatului se face prin arderea unei probe de stiren în flacără de oxi-hidrogen şi colectînd ionii de clorură şi sulful care se determină prin titrare obişnuită. Conţinutul de *terţ*-butilcatechină adăugat în stiren ca inhibitor pentru a preveni polimerizarea se determină extrăgînd stirenul cu soluţii apoase de hidroxid de sodiu şi măsurînd colorimetric culoarea roz a chinonei ce se formează. Culoarea stirenului se măsoară conform standardului APHA sau pe scara *Saybolt* cu colorimetru standard.

8.9.13. Pericole. Toxicitate. Măsuri

Etilbenzenul este o substanţă inflamabilă. Temperatura de inflamabilitate este 15°C, iar cea de autoinflamare de 553°C. Vaporii formează cu aerul amestecuri explozive în limitele 0,9—3,9% vol. Toxicitatea etilbenzenului este asemănătoare xilenilor.

Stirenul este şi el un lichid inflamabil. Temperatura de inflamabilitate este de 30°C, iar cea de autoinflamare 530°C. Amestecuri de vapori de stiren şi aer cu concentraţia de 1,1—6,1% vol stiren explodează. În figura 8.36 se prezintă limitele de explozie a vaporilor de stiren în echilibru cu lichidul în aer în funcţie de temperatură şi presiune [63].

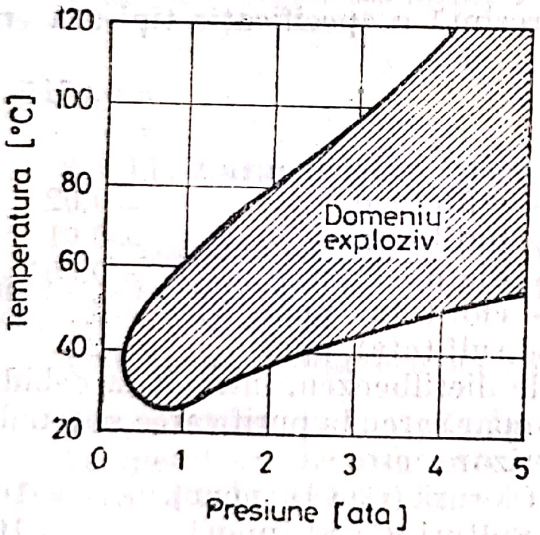


Fig. 8.36. Limite de explozie a vaporilor de stiren în funcţie de temperatură şi presiune.

Stirenul polimerizează încet la temperaturi normale. Prin încălzire polimerizarea poate deveni violentă. Polimerizarea stirenului este un proces exoterm, astfel încît reacţia se poate accelera de la sine conducînd la temperaturi şi presiuni ridicate în rezervorul de depozitare şi chiar la explozia acestuia. Ea poate fi încetinită prin adăugare de inhibitori ca *terţ*-butilcatechină în cantităţi de 10—15 ppm. Deşi oxigenul degradează stirenul, s-a dovedit că mici cantităţi de oxigen au un efect de înhibare a polimerizării [65]. Ca urmare nu se recomandă ca stirenul să fie menţinut sub „pernă" de gaz inert în timpul depozitării lui. Inhibat, stirenul poate fi depozitat la temperaturi obişnuite timp îndelungat. Dacă temperatura normală depăşeşte 35°C, este necesară răcirea rezervorului. Pentru confecţionarea rezervoarelor se pot utiliza orice fel de materiale (oţel, aluminiu). Se vor evita cuprul sau aliaje de cupru, întrucît acestea formează cu stirenul combinaţii colorate.

Stirenul este întrucîtva toxic. Contactul stirenului lichid cu ochii este iritant. Se pot produce iritări ale membranelor conjunctivale, pre-

Scanned with OKEN Scanner

cum și ale corneei. Nu s-au observat iritații la contactul cu pielea la expuneri de scurtă durată. Totuși, contactele lungi și repetate trebuie evitate. Concentrații de stiren în aer de 650 ppm vol. sînt iritante, dar pot fi tolerate în condiții normale de lucru. La concentrații de 2 000 ppm apar simptome de intoxicare, iar expunerea la concentrații de 10 000 ppm timp de 30—60 min. este periculoasă. Limita superioară admisă pentru vapori de stiren în aer este de 100 ppm. Este detectabil prin miros la 60 ppm. S-a constatat că stirenul este detoxificat în organism prin desfacerea oxidativă a dublei legături.

8.9.14. Derivați ai etilbenzenului și stirenului

Divinilbenzen, $C_6H_4-(CH=CH_2)_2$. Se fabrică prin dehidrogenarea dietilbenzenului în aparatură similară cu cea folosită pentru stiren. Se obțin în special izomeri *meta-* și *para*-divinilbenzen. Izomerul *orto-* se izomerizează la naftalină în timpul dehidrogenării. Se utilizează ca monomer în rășini polistirenice tridimensionale și pentru fabricarea de rășini schimbătoare de ioni.

Polistiren. Polimerizarea stirenului se face în soluție, suspensie sau emulsie. În primul procedeu stirenul și solventul reacționează într-un reactor cu manta și agitare. Polimerul format conține monomer nereacționat și solvent care se îndepărtează prin distilare. Procedeul în suspensie este similar celui în soluție, numai că în locul solventului se folosește apă în care stirenul este suspendat cu ajutorul unor dispersanți, cum ar fi alcool polivinilic. În procedeul cu emulsie se utilizează agenți activi de suprafață pentru a forma o emulsie de stiren în apă. Cel mai larg utilizat este procedeul în suspensie.

Polistirenul brut sub formă de particule fine este spălat pentru îndepărtarea impurităților, apoi uscat prin metode convenționale (centrifugare și uscare cu aer cald). Se produc diferite tipuri de polistiren ale căror proprietăți pot varia într-un domeniu larg.

Prin introducerea de cauciuc dizolvat odată cu stirenul monomer se obține așa zis polistiren „antișoc". O cantitate mare de stiren antișoc se folosește pentru frigidere, deși în ultima vreme copolimerul ABS tinde să-l înlocuiască. În acest scop polistirenul se extrude în plăci de 3 mm grosime, care se izolează la exterior cu un material expandat (poliuretan sau chiar polistiren expandat). Polistirenul se mai folosește sub formă de folii de 0,25 mm grosime pentru ambalaje alimentare (ciocolată, brînză), pentru confecționarea de containere (pahare de băuturi, iaurt, etc.).

Prin încorporare în polimer a unui gaz sau lichid volatil se obține la încălzire polistiren expandat. Acesta, avînd proprietăți termoizolante foarte bune se folosește ca material izolant în construcții. Un desavantaj al polistirenului expandat este faptul că se aprinde ușor. Acest desavantaj poate fi atenuat prin încorporarea unor materiale ignifugante (compuși organici ai borului și fosforului). Polistirenul se mai folosește sub formă de grătare sau difuzoare pentru lămpile de iluminat.

Scanned with OKEN Scanner

Răşini ABS. O îmbunătăţire a proprietăţilor fizice ale polimerului se realizează, în afară de încorporare de cauciuc, prin copolimerizarea stirenului cu o gamă largă de monomeri. Cel mai utilizat este copolimerul format din 3 componenţi : acrilonitril, butadienă şi stiren, cunoscut sub denumirea de ABS.

În afară de utilizările lui pentru căptuşirea frigiderelor, datorită uşurinţei de a fi format la cald, ABS se foloseşte pentru confecţionarea de carcase de aparate de radio şi televizor, precum şi în industria de automobile. Putînd fi placat cu crom,el este folosit pentru realizarea unor finisaje decorative.

BIBLIOGRAFIE

1. Sucru, Gh., Tunescu, R. — *„Ingineria prelucrării hidrocarburilor"*, Ed. Tehnică, Buc., 1974, vol. 2, p. 576—576.
2. Olah, G. A. — *"Friedel Crafts and Related Reaction"*, Vol. 2, Interscience Publ., New-York, 1964.
3. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 395 199 (1942), Phillips Petr.
4. Măcriş, V. — *„Ingineria derivaţilor etilenei şi propilenei"*, vol. 1, *„Derivaţii etilenei"*, Ed. Tehnică, Buc., 1984, p. 34.
5. Grosse, A. V., Ipatieff, W. — In : J. Org. Chem., 1, 1936, p. 559.
6. Foster, A. — In : Petr. Eng., 25 (11), 1953.
7. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 251 897 (1962), Mobil Oil.
8. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 017 441 (1957), Sinclair Ref.
9. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 848 C12 (1973), Monsanto.
10. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 133.
11. Garner, F., Iverson, R. — In : Oil and Gas J., 63 (43), 1965, p. 28.
12. Jones, E. — In : Oil and Gas J., 58 (9), 1960, p. 37.
14. * * * — Brevet Anglia nr. 905 051 (1960), Brevet S.U.A. nr. 3 200 163 (1962), U.O.P.
14. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 751 504 (1972), nr. 3 751 506 (1972), Mobil Oil.
15. Dwyer, F. G. — In : Chem. Eng., 5 ian. 1976, p. 90.
16. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 132.
17. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 631 120 (1969), nr. 3 641 177 (1969).
18. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 734 930 (1951), Calif. Res.
19. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 739 992 (1951), Standard Oil.
20. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 557 234 (1968), 3 557 235 (1968), Union Carbide
21. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 396 205 (1966), Mobil Oil.
22. Valitov, R. B. — Brevet U.R.S.S. nr. 1 889 58 (1965), 272 299 (1968).
23. * * * — Brevet Japonia nr. 45 — 24 567 (1967), Asahi Dow.
24. Tokuhisa, H. — Brevet S.U.A. nr. 3 364 276 (1965).
25. Rickelhauss, G., Kosswig, K. — In : Chemiker Ztg., 101, 103, 1977.
26. Ruckelhauss, G. — DOS nr. 2 511 674 (1976).
27. Măcriş, V. — *„Ingineria derivaţilor etilenei şi propilenei"*, vol. 1, Ed. Tehnică, Buc., 1984, p. 433—438.
28. Lewis, P., Dwyer, F. — In : Oil and Gas J., 26 sept. 1977, p. 28.
29. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 556 030 (1949), Dow.
30. Bergmann, E. D., Resnik, G. — In : J. Org. Chem., 17 (1952), p. 1291—97.
31. * * * — Brevet R.S.R. nr. 87 413 (1985).
32. Bergmann, E. D., Resnik, G. In : J. Org. Chem. 17 (1952), p. 1291—97.
33. * * * — In : Metodî Polucenia Him. Reakt. Prep., 18, 1969, p. 118—120.
34. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 528 893 (1948), Standard Oil.
35. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 169.
36. Chlinger, H., Stadelmann, S. — In : Chem. Ing. Techn., 37, 1965, p. 361.
37. Kearby, K. K. — In : Ind. Eng. Chem., 42 (2), 1950, p. 295.
38. Lee, E. M. — Brevet S.U.A. nr. 3 306 942 (1967), Monsanto .
39. Davies, E. P., Eggertsen, F. T. — Brevet S.U.A. nr. 2 461 147 (1949) Shell.
40. Bennetch, L. M. — Brevet S.U.A. nr. 2 785 991 (1957), C. K. Williams.

Scanned with OKEN Scanner

41. Mac Farlane, A. C. — Brevet S.U.A. nr. 3 223 743 (1965), Monsanto.
42. Emmet, P. H. — In : Catalysis, 13, 1955, p. 543.
43. Webb, G. A., Corson, B. B. — In : Ind. Eng., Chem., 39, 1947, p. 1153.
44. Corra, S., Forni, L. — In : Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop. 4/3), 1965, p. 281.
45. Sittig, M. — *"Chemical Process Monograph. nr. 24, Vynil Monomers and Polimers"*, Noyes Develop. Corp, Park Ridge, New-Jersey, 1966.
46. Huckins, H. A., ş.a. — Brevet Belgia nr. 644 144 (1968), Halcon.
47. Idem — Brevet S.U.A. nr. 3 330 878 (1967), Halcon.
48. Lovett, G. H., Jones, E. M. — Brevet S.U.A. nr. 3 118 006 (1964), Monsanto.
49. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 168 şi 169.
50. Coulter, K. E. — In : Petr. Ref., 31 (8), 1952, p. 95.
51. Cahn, R. P., Hermann, . J. — Brevet S.U.A. nr. 3 309 295 (1967), Esso.
52. Bruckert, W., Wang, D. I. — Brevet S.U.A. nr. 3 282 576 (1966), Union Carbide.
53. Sanders, H. J., ş.a. — In : Ind. Eng. Chem., 45 (1), 1953, p. 2.
54. Bajars, L. — Brevet Belgia nr. 617 890 (1962). Petro-Tex.
55. Mantell, R. M., Bajars, L. — Brevet S.U.A. nr. 3 247 273 (1966), Petro-Tex.
56. Saffer, A., Barker, R. S. — Brevet S.U.A. nr. 3 024 053 (1962), Scentific Design.
57. Adams, C. R. — Brevet S.U.A. nr. 3 299 155 (1967), Shell.
58. * * * — In : Chem. Week, 99 (6), 1966, p. 19.
59. Măcriş, V. — *„Derivaţii etilenei şi propilenei" vol. II. „Derivaţii propilenei"*. Ed. Tehnică, Buc. 1987, p. 259.
60. Landau, R. ş.a. — In : Chemtech, oct. 1979, p. 602—609.
61. * * * — In : Chem. Ind., 7, 1972, p. 444.
62. * * * — In : ECN, 6 apr. 1973, p. 8.
63. Măcriş, V. — *"Ingineria derivaţilor etilenei şi propilenei. Vol. 1. Derivaţii etilenei"*, Ed. Tehnică, Buc., 1984, p. 438—445.
64. Kirk-Olhmer — *"Encyclopedia of Cheical Technology*, vol. 19, John Wiley and Sons, Inc., New-York — London, 1967, p. 73.
65. Leonard, E. C. — *"Vinyl Monomers"*, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1969.

8.10. CUMEN

Cumenul sau *iso*-propilbenzenul face parte din familia alchilaromatelor după toluen şi etilbenzen. El este izomer cu alte hidrocarburi ca *n*-propilbenzen, etiltoluen şi trimetilbenzen. Se găseşte în stare naturală în fracţii petroliere. A fost obţinut pentru prima oară în 1841 de *Gerhardt*. El nu şi-a găsit o aplicare tehnică, pînă în anul 1940, cînd a fost utilizat drept component cu cifră octanică ridicată. Introdus în benzină se măreşte cifra octanică (după metoda Research) la peste 110, fără adaos de tetraetilplumb. Este capabil să înlocuiască de 2,5—3 ori volumul de alchilat *iso*-butan-butene. Avînd punct de congelare scăzut (—96°C) se utilizează ca adaos în benzina de aviaţie. Cea mai importantă utilizare a cumenului este însă la fabricarea fenolului şi acetonei.

8.10.1. Procedee de fabricare

Deşi cumenul este un constituient al petrolului [1], el se obţine industrial prin alchilarea benzenului cu propilenă. Această sinteză este o aplicare a reacţiei *Friedel-Crafts* :

$$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{sau } PO_4^-]{AlCl_3} C_6H_5-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \qquad (8.68)$$

Principalele reacţii secundare care însoţesc procesul depind de sistemul catalitic, conducînd la di, şi tri-izopropilbenzen, polimerizarea unei părţi din propilenă şi *n*-propilbenzen prin izomerizare.

Pentru sinteza cumenului s-au desvoltat două procedee principale şi anume unul în fază lichidă cu catalizator $AlCl_3$, H_2SO_4 sau HF şi altul în fază gazoasă pe catalizator de acid fosforic pe Kieselgur [2].

a) **Alchilarea în fază lichidă** a fost iniţial realizată *folosind* H_2SO_4 *drept catalizator*. Se utilizează acid sulfuric de concentraţie pînă la 90%, întrucît la concentraţii mai mari se produce o sulfonare a benzenului. Pentru a realiza faza lichidă, procesul are loc la presiunea de 12—13 at., la temperaturi de 20—30°C. Se foloseşte un raport propilenă/benzen de 1/5 şi un raport benzenpropilenă/acid sulfuric de 1/1 [3]. Reacţia se desfăşoară într-un reactor cu agitare timp de 20—30 min., cînd conversia propilenei este completă. Se introduce propilena în emulsia de benzen şi H_2SO_4 şi se scoate continuu o emulsie de alchilat. După separare prin decantare, acidul sulfuric, care reprezintă faza grea, este recirculat în proces, iar faza uşoară — alchilatul brut — este spălată cu soluţie NaOH 5% pentru neutralizarea urmelor de H_2SO_4. Purificarea alchilatului se face într-o serie de coloane de distilare. În prima coloană distilă propanul (introdus cu propilena) la presiunea de 14 at şi 170°C în baza coloanei, în prezenţa soluţiei de NaOH. Temperatura ridicată este necesară pentru vaporizarea esterilor formaţi din propilenă şi acid sulfuric. În coloana următoare are loc separarea benzenului şi cumenului. Se poate utiliza amestec propilenă-propan, dar acesta trebuie să fie lipsit de etilenă pentru a evita formarea sulfatului de etil. De asemenea benzenul trebuie să aibă un conţinut scăzut de tiofen.

Alchilarea cu $AlCl_3$ *drept catalizator* poate avea loc la presiunea normală sau moderată, la temperaturi de 50—80°C. Ca în toate sintezele *Friedel—Crafts* se obţine pe lîngă *iso*-propilbenzen şi produşi di-, tri- şi polialchilaţi, întrucît reacţiile secundare de substituţie au loc cu viteze mai mari decît reacţia primară. Pentru a minimiza formarea de polialchilbenzen se foloseşte un exces mare de benzen. Aceasta are însă dezavantajul că se recirculă cantităţi mari de benzen şi deci costurile de distilare sînt mai mari. Raportul molar optim benzen/propilenă este de 3/1 în alimentare. Conversia propilenei este ridicată şi se utilizează reciclu de propilenă numai în cazul în care concentraţia acesteia este scăzută. Randamentul în cumen este de ~ 90%, atît faţă de benzen, cît şi faţă de propilenă. Consumul de catalizator reprezintă 0,025 kg/kg cumen. Se poate utiliza şi benzen cu conţinut de tiofen.

Alchilarea în fază lichidă se poate realiza şi cu catalizator HF. În acest caz se poate utiliza şi propilenă cu conţinut de etillenă, aceasta din urmă fiind inertă în timpul procesului. Avînd un gaz cu compoziţia de 19% propilenă, 77% etilenă, restul fiind etan şi metan, prin alchilare la 25—30 at se obţine numai *iso*-propilbenzen. Restul de gaze ce rezultă poate fi utilizat pentru obţinerea etilbenzenului [4].

Procedeele în fază lichidă prezintă dezavantajul unei corozivităţi ridicate, ceea ce reclamă folosirea de materiale speciale în faza de reacţie pînă la neutralizarea alchilatului.

Scanned with OKEN Scanner

b) **Alchilarea în fază gazoasă** a fost realizată pentru prima oară de U.O.P. pe *catalizator de acid fosforic pe suport*. Se poate utiliza și în acest proces propilenă diluată cu propan. Benzenul și propilena nu trebuie să conțină compuși cu sulf. Conținutul de tiofen al benzenului nu trebuie să depășească 0,14%. Temperatura de reacție este de circa 250°C, iar presiunea 30—35 at. Se utilizează un catalizator cu 62—65% P_2O_5 și 25% SiO_2 [5] în reactoare cu mai multe straturi adiabatice cu răcire intermediară. Căldura reacției exoterme este de 25 kcal/mol. O schemă a instalației este arătată în figura 8.37.

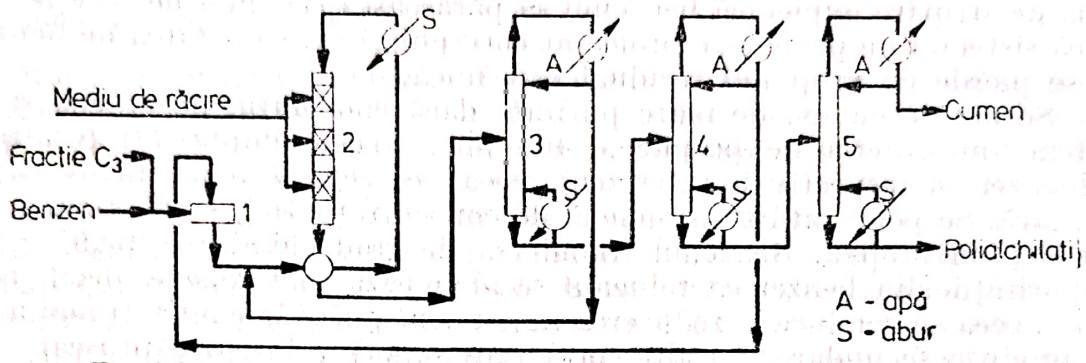


Fig. 8.37. Alchilare în fază gazoasă a benzenului cu propilenă la cumen :
1 — vas de amestec ; *2* — reactor de alchilare ; *3* — coloană recuperare C_3 ; *4* — coloană recuperare benzen ; *5* — coloană distilare cumen.

Amestecul de propilenă-propan și benzen (proaspăt și recirculat) se evaporă sub presiune și alimentează reactorul. Efluentul gazos de la reacție este trimis într-o coloană unde se îndepărtează propanul și gazele combustibile. Această coloană funcționează la 200°C și 12 at. Produsul din bază este distilat într-o altă coloană pentru îndepărtarea benzenului care se recirculă. Cumenul este apoi purificat de alchilați superiori într-o a treia coloană. Randamentul în cumeneste de 95% față de propilenă, iar puritatea acestuia de 99,8%. Consumul de propilenă reprezintă 0,38 kg/kg cumen, iar de benzen 0,67 kg/kg cumen [6]. Producția mondială de cumen se realizează aproape exclusiv prin acest procedeu.

A fost propusă o tehnologie care combină procesul de alchilare cu cel de distilare într-un singur reactor de tip coloană, în care zona de reacție umplută cu catalizator este amplasată deasupra unei zone de stripare. Propilena gazoasă împreună cu vaporii din zona de stripare intră în zona de reacție. Căldura degajată de reacția dintre propilenă și benzen servește pentru evaporarea benzenului (la fiecare kg de cumen produs se vaporizează 3 kg benzen). Vaporii ce părăsesc reactorul condensează și se întorc în reactor ca reflux. Lichidul de la baza zonei de reacție curge în zona de stripare unde se îndepărtează toată cantitatea de benzen nereacționată ce se întoarce la reacție. În acest fel, o mare parte din căldura necesară distilării benzenului este asigurată de către căldura de reacție. Refierbătorul zonei de stripare asigură doar căldura necesară îndepărtării benzenului rezidual din efluentul de la reacție. Consumul de energie este redus în acest fel cu aproximativ 30% față de tehnologia convențională. Încălzirea refierbătorului se face în general cu ulei cald avînd în vedere că temperatura în bază depășește 230°C. Lichidul stripat intră apoi într-o

Scanned with OKEN Scanner

coloană de distilare unde se separă cumenul de produsele secundare mai grele (diizopropilbenzen și triizopropilbenzen). Aceste produse superior alchilate se recirculă la reacție unde prin transalchilare se obține cumen.

$$DIPB + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5\,CH(CH_3)_2 \qquad (8.69)$$

În această tehnologie conversia propilenei poate atinge 98%. Variabilele principale, ce determină conversia sînt temperatura și înălțimea stratului de catalizator. Conversia benzenului este practic totală, întrucît zona de stripare împiedică benzenul să părăsească sistemul de reacție [7]. Dacă sistemul de purje este proiectat corespunzător, cantitatea de benzen ce se pierde cu propanul rezidual este mică.

Se obține cumen de mare puritate dacă conținutul de etilenă și de butene din fracția de propilenă este mic. Aceste impurități formează etilbenzen și respectiv butilbenzeni, ceea ce reclamă o purificare suplimentară. Se poate utiliza propilenă de concentrație 70% și chiar mai mică, restul fiind propan. Benzenul trebuie să fie grad chimizare (99,9% gr.). Impuritățile din benzen ca toluenul se alchilează mai repede decît benzenul, ceea ce conduce la reducerea randamentului și la cantități mai mari de produse secundare. Catalizatorul este suportat într-o căptușeală din fibră de sticlă și oțel inoxidabil. În acest fel, el nu vine în contact cu peretele reactorului, care poate fi din oțel obișnuit. Catalizatorul are o durată lungă de funcționare, dacă nu se introduce cu reactanții apă, compuși cu sulf sau baze tari, care reduc substanțial activitatea acestuia.

8.10.2. Catalizatori. Variabilele procesului

Pentru alchilarea benzenului la cumen s-au cercetat un număr mare de catalizatori printre care: BF_3 pe SiO_2—MgO [8], Al_2O_3 cu H_3PO_4 [9] sau activat cu CCl_4 [10], silicat de aluminiu [11], P_2O_5, TiO_2, ZnO [12].

După unii cercetători [13] $BF_3 \cdot H_3PO_4$ ar fi cel mai activ catalizator. Alții consideră că $AlCl_3$ este mai activ [14]. Reacția de alchilare a benzenului cu propilena poate fi realizată și în absența catalizatorului la 350—500°C și 70 at. într-o țeavă de cupru [15].

Reacția de disproporționare a poliachilbenzenilor prin recircularea acestora în mediul de reacție se poate realiza și cu catalizatori obișnuiți de alchilare, dar în mod special se folosesc $AlCl_3$, H_2SO_4, H_3PO_4, HF.

La alchilarea benzenului cu propilenă în fază de vapori variabilele procesului sînt: temperatura, presiunea, raport benzen/propilenă, viteza lineară și gradul de hidratare a catalizatorului.

Temperatura este o variabilă principală, întrucît ea determină conversia și selectivitatea procesului. În general se operează la temperaturi de 210—230°C. La temperaturi mai ridicate conversia propilenei crește, dar în același timp randamentul în cumen scade, întrucît se obțin mai multe produse secundare și în special produse grele care se depun pe suprafața catalizatorului micșorîndu-i activitatea. Reacția de alchilare fiind exotermă este foarte important controlul temperaturii la intrare în fiecare strat catalitic. Pentru a menține temperatura în limitele admise,

Scanned with OKEN Scanner

la ieşirea din fiecare strat catalitic, se face o răcire indirectă cu apă sau injecţie de propan recirculat, care prin evaporare preia căldura gazelor. Din punctul de vedere al controlului temperaturii, alternativa în care căldura de reacţie rezultată produce evaporarea benzenului prezintă un real avantaj.

Presiunea are o influenţă considerabilă asupra procesului. În general, presiuni ridicate favorizează conversia propilenei. De aceea se lucrează la presiuni de 35—40 at. La presiuni ridicate gradul de vaporizare al efluentului de reacţie este mai mic, ceea ce influenţează pozitiv uzura mecanică a catalizatorului.

Raportul benzen/propilenă în alimentare determină cantitatea de produse secundare şi implicit costurile de distilare şi recirculare a benzenului nereacţionat. Se lucrează, de obicei, cu raporturi de 7/1 la 8/1. La raporturi ridicate este favorizată reacţia de formare a cumenului în raport cu reacţiile ce conduc la alchilaţi polisubstituiţi. Peste o anumită limită influenţa este foarte mică, în schimb costurile de energie pentru distilarea benzenului recirculat cresc considerabil. Pe de altă parte, la concentraţii mari ale propilenei în amestecul de alimentare, creşte exotermicitatea reacţiei şi nu mai poate fi controlată temperatura în stratul catalitic. Concentraţia optimă a propilenei în alimentare este cuprinsă între 6 şi 8% gr.

Viteza lineară influenţează atît pierderile de presiune, cît şi viaţa catalizatorului. La viteze mari, pierderile de presiune sînt ridicate, ceea ce influenţează în mod negativ reacţia. De asemenea, are loc o uzură mecanică a catalizatorului (antrenare, aglomerare) şi în consecinţă se scurtează durata de activitate a acestuia. În mod obişnuit se lucrează cu 40—60 kg propilenă/m³ catalizator, oră.

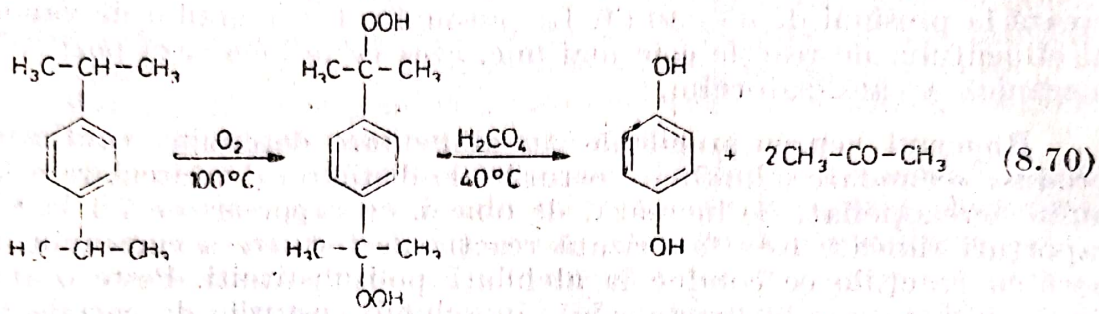
Gradul de hidratare a catalizatorului influenţează activitatea şi selectivitatea catalizatorului. În timpul funcţionării catalizatorului tinde să se dehidrateze, ca urmare a evaporării apei de hidratare şi antrenării acesteia cu produşii de reacţie. Pentru a menţine gradul de hidratare a catalizatorului se dozează continuu o cantitate măsurată de apă în fluxul de alimentare a reactorului [16]. Trebuie avut în vedere că o cantitate de apă prea mare conduce la aglomerarea catalizatorului şi pierderea activităţii lui.

8.10.3. Produse secundare

Cantitatea de produse secundare depinde în mare măsură de tipul de catalizator şi condiţiile de reacţie. Ele sînt în special compuşi polialchilaţi ca: diizopropilbenzen, triizopropilbenzen şi urme de poliizopropilbenzen. În procedeul în fază lichidă apare şi *n*-propilbenzen ca urmare a reacţiei de izomerizare. De asemenea, se pot forma anumite cantităţi de butil-izopropilbenzen şi *terţ*-butilizopropilbenzen în funcţie de puritatea propilenei.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre derivații polialchilați prezintă importanță diizopropilbenzenul sub forma celor 3 izomeri : *orto-*, *meta-*, *para-*. *p*-Diizopropilbenzenul este un produs valoros, întrucît poate fi transformat prin oxidare la acid tereftalic. Se înlocuiește astfel *p*-xilenul ca materie primă. Prin oxidarea cu aer a *p*-diizopropilbenzenului la dihidroperoxidul respectiv și scindarea acestuia, se obține hidrochinonă și acetonă. Procesul este asemănător producerii fenonului și acetonei din izopropilbenzen.



(8.70)

În mod analog, *m*-diizopropilbenzenul poate fi transformat în resorcină. Din izomerul *meta-* se poate obține prin oxidare și ac. isoftalic [17].

1, 3, 5-Triizopropilbenzenul, singurul ce se obține, poate fi transformat prin descompunerea acidă a trihidroperoxidului său în fluoroglucină [18].

Proliizopropilbenzenii pot fi transformați prin disproporționare cu benzen în cumen pe același catalizator de clorură de aluminiu folosit în alchilarea în fază lichidă [19].

Pentru producerea diizopropilbenzenului, produșii grei de la distilarea cumenului se concentrează prin fracționare în vid într-o coloană, cu circa 50 de talere. Presiunea în coloană, ce funcționează discontinuu, este de 50 mm Hg în vîrf și 70 mm Hg în blaz, iar temperatura 110°C și respectiv 150°C. Fracția de diizopropilbenzen separată are compoziția : diizopropilbenzen 35%, triizopropilbenzen —45%, butilcumen —5%, *terț*-butil cumen —5%, tetra- și pentaizopropilbenzen 10%. La alchilarea benzenului raportul izopropilbenzen/diizopropilbenzen poate fi controlat prin raportul benzen/propilenă în fluxul de alimentare. La scăderea acestui raport se obține diizopropilbenzen în cantitate mai mare.

8.10.4. Calculul bilanțului material și termic

Un calcul al bilanțului material și termic al fazei de alchilare a benzenului cu propilena în fază gazoasă pe catalizator solid este prezentat în lucrarea „*Derivații etilenei și propilenei. Vol. 2. Derivații propilenei*" de *V. Măcriș*, cap. 7.7, unde se dă și un exemplu de calcul.

8.10.5. Specificația produsului. Caracteristici fizice

Cumenul fiind un intermediar, el este în general produs în aceeași instalație în care se produce fenolul și acetona. Ca atare, nefiind produs comercializabil, nu există standarde privind calitatea acestuia. Calitatea

Scanned with OKEN Scanner

cumenului depinde de procedeul utilizat pentru oxidare și de puritatea cerută fenolului și acetonei. O specificație tipică a cumenului este următoarea :

Greutate specifică	= min. 0,864, max. 0,867
Culoare, APHA	= max. 15
Compuși cu sulf [ppm]	= max. 2
Compoziția [% gr.] :	
— cumen	= 99,7—99,8
— butilbenzen [ppm]	= max. 500
— *n*-propilbenzen [ppm]	= max. 1000
— etilbenzen [ppm]	= max. 1000

Impuritățile din cumen se determină prin metoda gaz cromatografică. În procedeul în fază gazoasă pe catalizator solid *n*-propilbenzen este în general absent.

Cumenul este un lichid volatil în condiții atmosferice cu un miros aromatic, caracteristic. Principalele caracteristici fizice sînt :

Temperatura de fierbere [°C]	= 152,2
Temperatura de congelare [°C]	= —96
Densitate la 0°C, 20°C și 40°C	= 0,8786 ; 0,8618 ; 0,8450
Căldură specifică lichid la 25°C, [cal/g, °C]	= 0,369
Viscozitate [cP] la 0°C, 20°C și 40°C	= 1,076 ; 0,799, 0,614
Tensiune superficială [dyn/cm] la 20°C	= 28,2

Presiune de vapori

[°C]	38,3	71,1	88,1	107,3	129,2	143,5	154,4	163,3	180,7
[mmHg]	10	50	100	20	400	600	800	1000	2000

Proprietățile termodinamice ale cumenului lichid sînt :

Temperatura critică [°C]	= 351,,4
Presiune critică [atm]	= 27,5
Căldură de vaporizare [cal/g]	= 74,6
Căldură de formare la 25°C [kcal/mol]	= —0,848
Entropie la 25°C [kcal/mol, °C]	= 29,708
Căldură de combustie [cal/g]	= 10371,6

În amestec cu alte hidrocarburi, cumenul poate fi identificat prin adsorbție în infraroșu, folosind lungimea de undă de 14,4 ; 13,15 și 9,54 μ cînd absorbția este maximă. La distilarea cumenului în laborator trebuie avut în vedere ca probele să nu fie expuse la aer, întrucît se poate forma hidroperoxid, instabil, care se descompune violent la circa 40°C, temperatură mai scăzută decît punctul de fiebere.

8.10.6. Pericole. Toxicitate

Cumenul este un lichid inflamabil. Temperatura de inflamabilitate este de 35°C, iar cea de autoinflamare 424°C. Formează cu aerul amestecuri explozive în limitele 0,88—6,5% vol. Se observă că limita inferioară este foarte scăzută.

Scanned with OKEN Scanner

Cumenul lichid este iritant pentru piele. Se absoarbe încet prin pielea intactă. Nu s-au observat intoxicaţii acute la persoanele ce lucrează cu cumen. Experimentat pe animale, s-a constatat că este un narcotic puternic. Faptul că se elimină greu din organismul animalelor denotă că expunerile îndelungate ar avea un efect cumulativ. Limita de concentraţie admisă în aer este de 200 ppm în S.U.A. şi 50 ppm în Anglia [20].

8.10.7. Derivaţi ai cumenului

Cumenul se utilizează aproape exclusiv pentru fabricarea fenolului şi acetonei. În fig. 8.38 se prezintă schema de valorificare a cumenului, respectiv fenolului şi acetonei.

Fenolul (C_6H_5-OH) se obţine în prezent pe cale petrochimică prin oxidarea cumenului şi scindarea hidroperoxidului format

$$C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5-COOH(CH_3)_2 \xrightarrow{acid} C_6H_5OH + CH_3-CO-CH_3$$

Există două procedee de oxidare şi anume în emulsie şi în fază omogenă. Se foloseşte ca agent de oxidare aer. La oxidarea în emulsie, cantitatea de apă este de 2—3 ori mai mare decît cea de cumen. În mediul de reacţie se introduc emulgatori ca : stearat de sodiu, acrilat de sodiu, bentonită [20]. *p*H-ul soluţiei este 8,5—10,5. Numai o parte din cumen se oxidează. Temperatură 110—120°C, presiunea 6 at. Scindarea hidroperoyidului concentrat la 75—85% se face în prezenţă de H_2SO_4 la 50—55°C. Produsul scindat este răcit şi separat în două faze. După îndepărtarea fazei apoase acide, se neutralizează şi este apoi separat prin fracţionare. Fracţia de vîrf conţine cea mai mare parte din acetonă şi ceva apă, iar cea din baza coloanei — fenolul brut, care este supus apoi purificării. Aproape 90% din fenolul produs se fabrică pe această cale. Celelalte procedee bazate. pe sulfonarea benzenului („topire alcalină") reprezintă mai puţin de 3% Procedeul de oxidare a toluenului conduce la costuri apropiate de cele din procedeul cumen. Circa 7% se fabrică folosind acest procedeu. O cantitate de ~ 2% din fenol se mai obţine din gudroanele de cărbune.

Fenolul are numeroase utilizări, din care cele mai importante pentru : fabricarea răşinilor fenolice (40%), intermediari pentru fibre poliamidice (20%), bisfenol A (20%), acid adipic (10%).

Acetona ($CH_3-CO-CH_3$) se produce alături de fenol la scindarea hidroperoxidului de cumen. Se mai poate produce din alcool izopropilic prin dehidrogenarea sau oxidarea acestuia cu aer sau prin oxidarea hidrocarurilor C_3-C_4. În prezent cea mai mare parte din acetonă se fabrică prin procedeul cumen. Procedeul din alcool izopropilic a reprezentat cea mai importantă sursă de obţinere a acetonei şi se mai foloseşte şi în prezent în instalaţiile existente. Cantităţi mici de acetonă se mai produc prin fermentaţie, distilarea uscată a lemnului sau oxidarea fracţiei C_3-C_4

Acetona se foloseşte ca solvent, în special pentru acetilenă şi într-o serie de sinteze chimice care conduc la solvenţi cu greutate moleculară mai mare ca : diacetonalcool, oxid de mesitil, metiletilcetonă, metilizo-

Scanned with OKEN Scanner

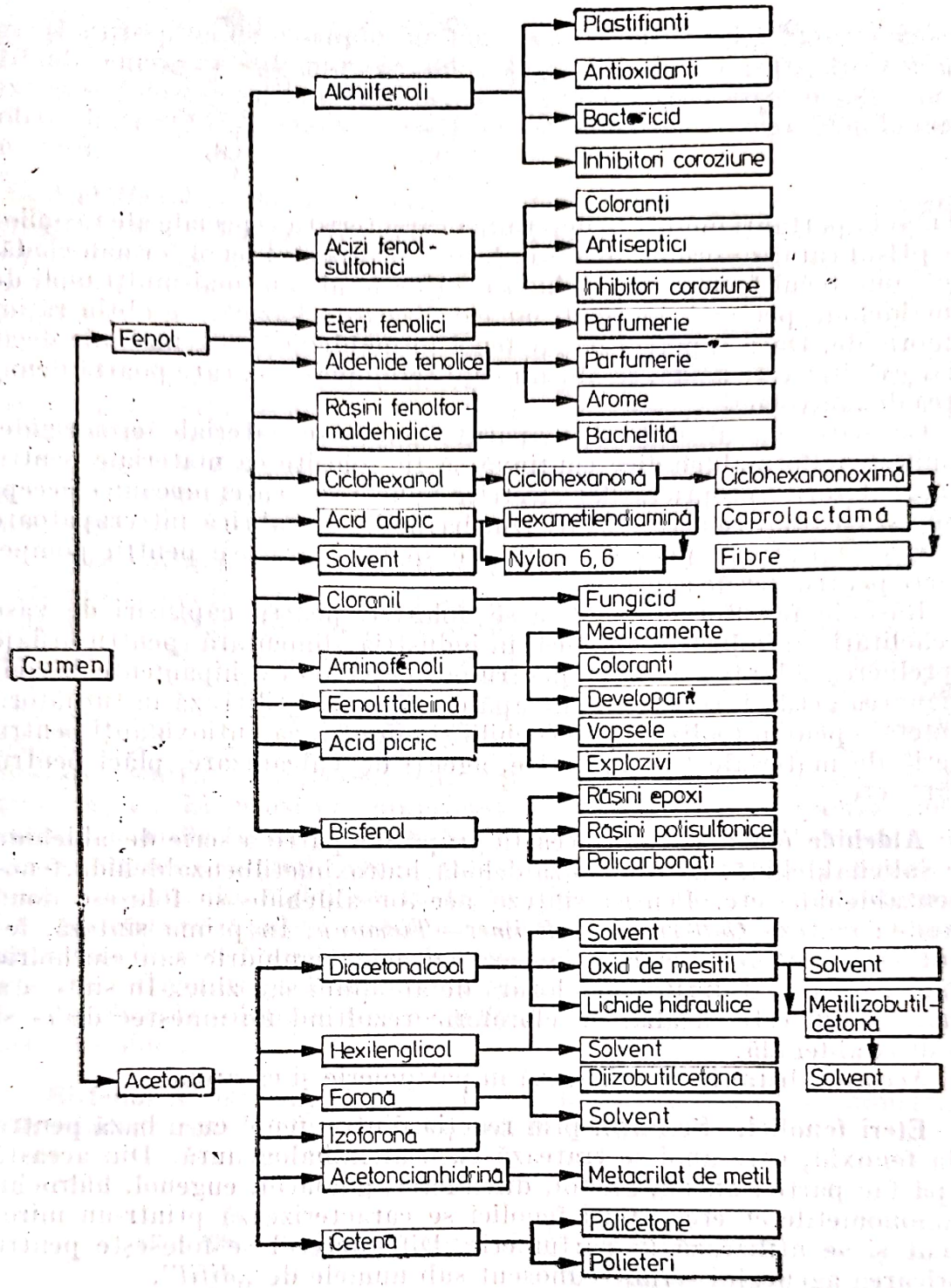
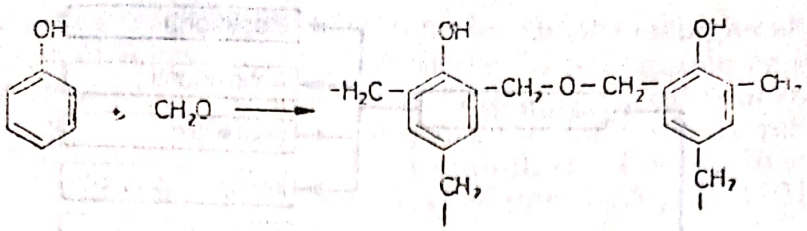


Fig. 8.38. Schema de valorificare a cumenului.

butilcarbinol, isoforonă. Acetona este punctul de plecare pentru fabricarea metacrilatului de metil, *via* acetoncianhidrică.

Rășini fenolformaldehidice. Sînt cunoscute sub numele de bachelită. Fenolul și formaldehida pot reacționa formînd o structură tridimensională de forma :

Scanned with OKEN Scanner



Cei mai importanţi factori ce determină caracteristici speciale ale răşinilor sînt pH-ul catalizatorului (acid sau bazic) şi raportul fenol/formaldehidă. Dacă amestecul fenol-formaldehidă conţine unul sau mai mulţi moli de formaldehidă per mol de fenol, iar cataliza este bazică, se obţin răşini termorigide. Dacă raportul molar fenol/formaldehidă este mai mic decît 1, iar cataliza este acidă, se obţin răşini termoplastice, care poartă denumirea de „novolac".

Cu toate că în ultimii ani au apărut numeroase materiale termorigide, răşinile fenolformaldehidice continuă să fie folosite ca materiale pentru turnare datorită proprietăţilor electrice bune, rezistenţei mecanice acceptabile şi costului relativ scăzut. Din bachelită se fabrică întrerupătoare electrice, agitatoare pentru maşini de spălat, caracase pentru pompe, mînere pentru fier de călcat etc.

Răşinile fenolformaldehidice se folosesc pentru căptuşiri de vase (bachelitări) în industria chimică, în industria alimentară (pentru utilaje ce prelucrează lapte sau bere), pentru protecţia unor echipamente de condiţionarea aerului, rezervoare de apă etc. Se mai utilizează în turnătorii de metale pentru realizarea de cochilii şi miezuri, ca antioxidanţi pentru o serie de materiale termoplastice, agenţi de vulcanizare, plăci pentru tipar etc.

Aldehide fenolice. Din această grupă fac parte o serie de aldehide ca : salicilaldehidă, hidroxibenzaldehidă, hidroximetilbenzaldehidă, fenoxibenzaldehidă etc. Pentru sinteza acestor aldehide se folosesc două metode : sinteza *Gatterman* şi *Reimer—Tiemann*. În prima sinteză, fenolul sau eteri fenolici reacţionează cu acid cianhidric sau clorhidric anhidru pe un catalizator de clorură de aluminiu sau zinc. În sinteza a doua, fenolul este încălzit cu cloroform rezultind un amestec de *o*- şi *p*-hidroxialdehidă.

Aceste substanţe se utilizează în parfumerie şi ca arome.

Eteri fenolici. Se obţin prin reacţia dintre fenol cu o bază pentru a da fenoxid, care apoi se tratează cu o alchilhalogenură. Din această grupă fac parte : anisol, anetol, difenileter, guaiacol, eugenol, hidrochinonmonometileter etc. Eterii fenolici se caracterizează printr-un miros plăcut şi se utilizează în parfumerie. Difenileterul se foloseşte pentru fabricarea agentului termic cunoscut sub numele de „*difil*".

Acizi fenolsulfonici. Acizii hidroxibenzensulfonici se obţin prin sulfonarea directă a fenolului cu acid sulfuric la temperaturi sub 100°C. O altă cale de obţinere este din acizii aminobenzensulfonici corespunzători.

Acizii fenolsulfonici şi derivaţii acestora se utilizează ca intermediari în industria coloranţilor, fluide de foraj, în cositorire, analiza nitraţilor în apă, agenţi de decolorare. În industria farmaceutică se folosesc ca

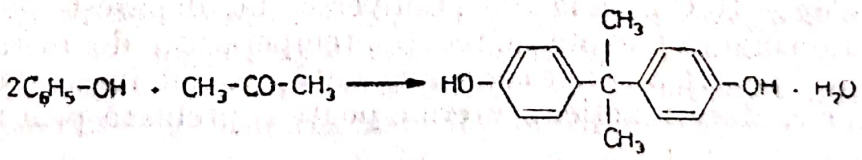
Scanned with OKEN Scanner

agenți antiseptici de exemplu, un amestec de acid *o*- și *p*-hidroxibenzensulfonic cunoscut sub numele de „*Aseptol*", deodoranți. În ramura textilă se folosesc ca inhibitori pentru a preveni colorarea în soluțiile de poliacrilnitril [45]. Se mai utilizează la producerea unor rășini schimbătoare de ioni.

Alchilfenoli. Se obțin prin alchilarea fenolului sau homologilor săi. Reacția de alchilare are loc în mod uzual la presiunea atmosferică, în prezența unui catalizator acid, cum ar fi acidul fosforic, sulfuric, clorură ferică, clorură de auminiu, trifluorură de abor. Gruparea alchil poate fi furnizată de un alcool alifatic, o clorură sau o olefină. În general se folosesc olefinele, întrucît sînt mai ușor de manipulat și se obțin la un preț mai scăzut. În prezența catalizatorului acid, substituția are loc în poziția *orto*- și *para*- față de grupa hidroxil. De exemplu la alchilarea fenolului cu izobutenă la 150°C se obține 15% *2*-terțbutilfenol, 63% *4*-terțbutilfenol și 14% *2*, *4*-diterțbutilfenol. Alchilarea în prezența fenolatului de aluminiu drept catalizator conduce predominant la produși *orto*-substituiți, adică *2*-terțbutilfenol și *2*, *6*-diterțbutilfenol în cazul izobutenei.

o-Terțbutilfenol se utilizează ca intermediar pentru cauciuc sintetic, parfumuri, agenți activi de suprafață, plastifianți. m-Terțbutilfenol se fabrică în cantități mici și se folosește ca antioxidant la cauciuc, uleiuri, rășini. *p*-Terțbutilfenol condensează cu formaldehida formînd rășini slab colorate, ce se utilizează ca vopsele și la adezivi. *p*-Terțamilfenol se folosește pentru producerea agenților activi de suprafață, insecticidIlor, fungicidelor. *p*-Terțoctilfenol este un stabilizator pentru etilceluloză. Se folosește pentru producerea coloranților, insecticidelor și compușilor farmaceutici. El însuși are proprietăți bactericide dar este activ numai pentru bacteriile Gram-pozitive. Nonilfenolul dă cu aldehide rășini fenolice. Se folosește la producerea de inhibitori de coroziune [47], agenți de flotare, insecticide, stabilizatori. Dodecilfenol reacționează cu etilenoxid și dă polieteri ce-și găsesc aplicare ca detergenți. *o*-Fenilfenol se folosește sub formă de sare de sodiu ca dezinfectant domestic, pentru magazii și depozite refrigerate. *p*-Fenilfenol își găsește aplicare în fabricarea rășinilor fenolice, la colorarea fibrelor poliesterice, fabricarea de agenți emulgatori neionici.

Bisfenol A este un alchilfenol ce se fabrică în cantități industriale prin condensarea fenolului cu acetonă în mediu acid :



Se utilizează la fabricarea rășinilor epoxi, de exemplu prin condensarea cu epiclorhidrină. Aceste rășini se folosesc pentru acoperiri de suprafață cu rezistență mare la umiditate, detergenți, alcalii. Rășinile bisfenol A — formaldehidice esterificate se folosesc ca vopsele de exterior, emailuri. Cele neesterificate se utilizează la finisaje de suprafață pentru mobile de birouri. O utilizare tot mai largă a căpătat bisfenolul A în fabricarea

policarbonaților prin transesterificare cu difenilcarbonat. Policarbonații de bisfenol A se folosesc pentru obținerea prin injecție a unor componente pentru radio, TV, difuzoare, carcase de telefon, calculatoare, mașini de scris, frigidere, încălzitoare electrice, vase și ustensile de camping, cutii pentru freze dentare, carcase de aparate foto, în industria de automobile, în laboratoare dentare. Țevi din policarbonați se folosesc în transporturi de sucuri de fructe, bere, lapte avînd în vedere capacitatea lor de sterilizare, lipsă de miros, rezistență față de coloranți, transparență, precum și faptul că sînt inerți din punct de vedere biologic.

Bisfenol A se mai utilizează pentru obținerea rășinilor polisulfonice prin condensare cu *4*, *4'*-diclordifenilsulfonă. Aceste rășini sînt transparente, rigide, rezistente termic. Alte aplicații ale bisfenolului A se referă la lichide de frînă, ca antioxidant, stabilizator pentru rășini policlorvinilice, oxoalcooli. De asemenea își găsește utilizare ca fungicid pentru textile.

Aminofenoli. Sînt substanțe ce se utilizează în industria coloranților, întrucît se diazotează ușor. Au și alte multiple utilizări. *m*-Aminofenol se utilizează ca intermediar în producerea acidului *p*-aminosalicilic (PAS) ce se utilizează pentru combaterea tuberculozei. *o*-Aminofenol este developant fotografic, întrucît se oxidează ușor. Se mai folosește ca intermediar pentru coloranți, în special coloranți pentru păr. *p*-Aminofenol se utilizează pentru obținerea unor medicamente ca Fenacetin (*p*-etoxiacetanilidă). El însuși are proprietăți antiseptice și analgezice.

Aminofenoli se obțin în general prin reducerea nitroderivaților respectivi.

Fenolftaleină. Este un indicator cu interval de tranziție 8,2—10; în mediu acid este incolor, în mediu bazic roz. Se obține prin condensarea fenolului cu anhidridă ftalică. Este folosit pentru titrări.

Cloranil ($C_6O_2Cl_4$), tetraclor— *1*, *4*-benzochinonă. Se fabrică din fenol dizolvat în acid sulfuric monohidrat prin clorurare la temperaturi ridicate. Se utilizează datorită acțiunii sale fitotoxice ca fungicid.

Diacetonalcool (DAA). Se obține prin condensarea a 2 molecule de acetonă în prezență de alcalii conform reacției :

$$2CH_3-CO-CH_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2-COH-CH_2-CO-CH_3$$

Catalizatorul este în general solid, de exemplu hidroxid de sodiu. Se utilizează o singură treaptă de reacție sau mai multe trepte. Temperatura de reacție este de —10°C pînă la 20°C. Conversia nu depășește 50%. Cînd se lucrează cu o singură treaptă de reacție, temperatura de intrare trebuie să fie mai mică pentru a atinge conversia dată, pe cînd în cazul unui sistem multireactor căldura reacției exoterme poate fi preluată prin răcire între trepte.

Diacetonalcoolul se folosește ca solvent în acoperiri textile, drept component în lichide hidraulice datorită presiunii de vapori și viscozității scăzute. Prin hidrogenare la temperatura de 200°C pe catalizator de nichel se obține hexilenglicol (2-metil-pentan-*2*, *4*-diol).

$$(CH_3)_2-COH-CH_2-CO-CH_3+H_2 \rightarrow (CH_3)_2-COH-CH_2-CHOH-CH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Acesta este, de asemenea, utilizat la lichide hidraulice și ca solvent în industria cosmetică. Cea mai mare parte din diacetonalcool servește însă pentru producerea metilisobutil cetonei, *via* oxid de mesitil.

Oxid de mesitil (MO). Conversia diacetonalcoolului la oxid de mesitil are loc la temperaturi moderate, în mediu acid conform reacției :

$$(CH_3)_2-COH-CH_2-CO-CH_3 \rightarrow CH_3)_2-C=CH-CO-CH_3+H_2O$$

Mediul acid se obține adăugînd la DAA 1—2% gr. soluție de acid sulfuric 1%. Temperatura de reacție 100—120°C. Reacția are loc în cîteva minute.

Oxidul de mesitil este folosit ca solvent cu volatilitate moderată (punct de fierbere 130°C). Se mai utilizează ca intermediar în industria farmaceutică și ca co-monomer datorită grupei sale vinilice.

Metil isobutil cetona (MIBC). Se obține prin hidrogenarea parțială a oxidului de mesitil :

$$(CH_3)_2-C=CH-CO-CH_3+H_2 \rightarrow (CH_3)_2-CH-CH_2-CO-CH_3$$

În practică este dificil a alege condițiile specifice pentru obținerea MIBC. Are loc și o hidrogenare totală, care conduce la metilisobutil carbinol conform reacției :

$$(CH_3)_2-C=CH-CO-CH_3+2H_2 \rightarrow (CH_3)_2-CH-CH_2-CHOH-CH_3$$

Pentru a obține în special MIBC se folosește un catalizator mai puțin activ, un excces mic de hidrogen și se controlează temperatura reacției exoterme.

Reacția are loc în fază gazoasă la temperaturi între 150°C și 190°C și presiuni de 4—8 at. Presiuni mai ridicate favorizează reacția de hidrogenare, dar reclamă temperaturi mai mari, ceea ce afectează proporția dintre MIBC și metilisobutil carbinol. Se utilizează reactoare de tip izoterm cu țevi umplute cu catalizator nichel pe suport sau reactoare adiabatice cu strat fix de catalizator, cînd MIBC se recirculă pentru a prelua căldura de reacție.

Dacă hidrogenarea are loc în condiții mai severe, se obține un raport metil—isobutil—carbinol/MIBC mai ridicat. În general se mărește raportul H_2/MO și temperatura de reacție. Amestecul de MIBC— metil isobutil carbinol produs în primul reactor este supus unei a doua hidrogenări obținîndu-se în acest fel conversii mari de metil izobutil carbinol.

MIBC și metil isobutil carbinol se utilizează ca solvenți în special pentru lacuri și rășini datorită capacității mari de solvire și volatilității scăzute. MIBC se folosește ca solvent pentru lacuri pe bază de nitroceluloză și rășini vinilice. De asemenea, este folosit în industria farmaceutică, ca solvent pentru deparafinarea uleiurilor lubrifiante alături de MEC.

O altă cale de obținere a MIBC, din isopropilalcool ar conduce la costuri mai scăzute ale acestuia.

Foronă. Isoforonă. Prin condensarea a 3 molecule de acetonă în prezență de HCl uscat se obține foronă :

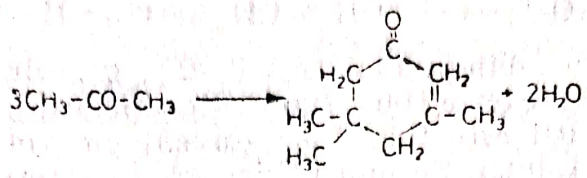
$$3CH_3-CO-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C=CH-CO-CH=C\ (CH_3)_2+2H_2O$$

Forona se folosește ca produs intermediar de sinteză și ca solvent cu punct de fierbere ridicat (198°C). Prin hidrogenarea foronei în condiții

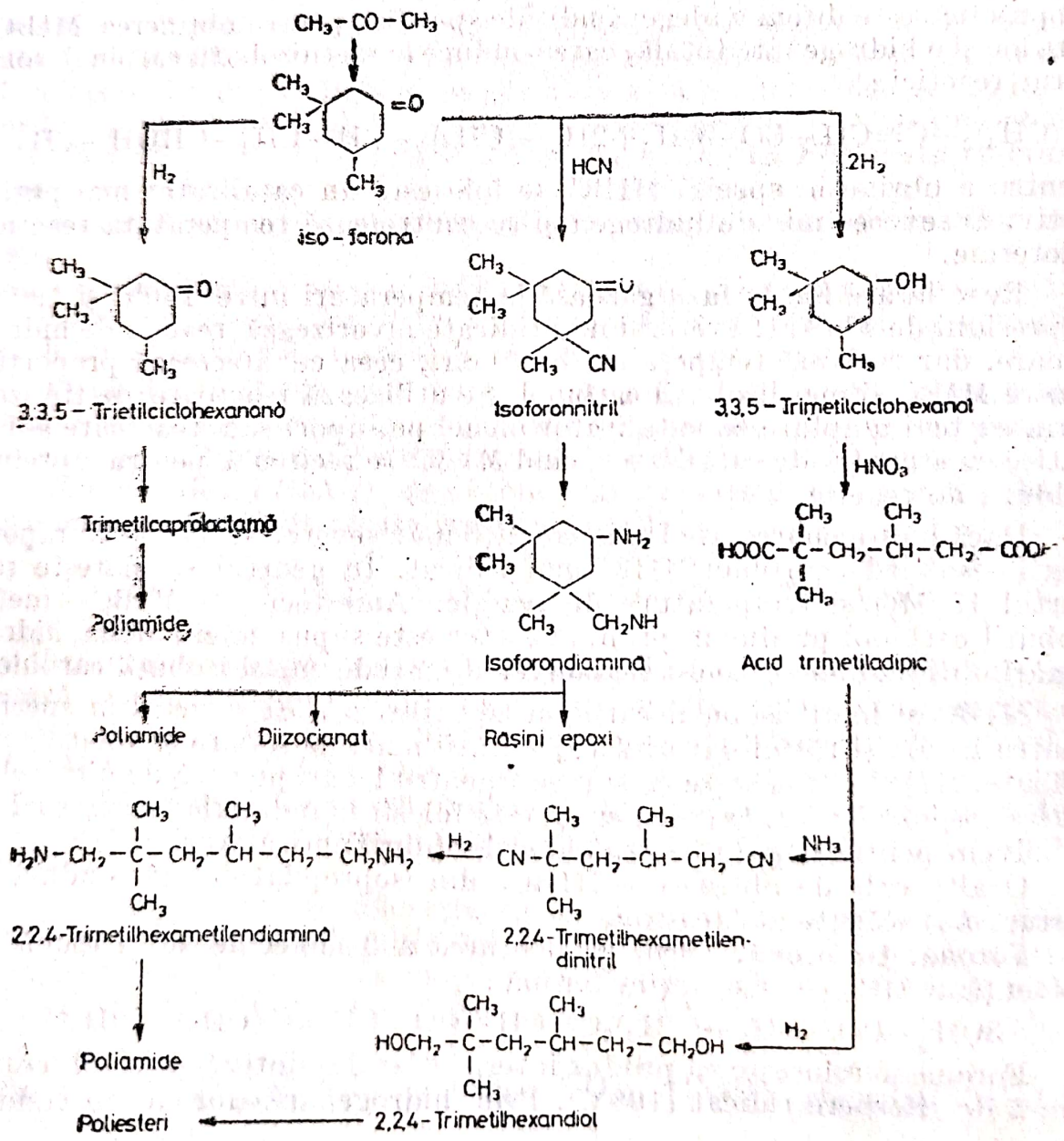
Scanned with OKEN Scanner

similare hidrogenării MO la MIBC se formează diisobutilcetonă, ce se folosește, de asemenea, ca solvent.

Dacă condensarea a 3 molecule de acetonă are loc la temperaturi ridicate (200—300°C) și presiuni moderate, în prezență de catalizatori alcalini, se formează isoforonă :



Reacția poate fi condusă în fază lichidă sau vapori, iar catalizatorul este, de obicei, un amestec de $Ca(OH)_2$, CaO și $CaCl_2$. Isoforona se folosește ca solvent cu punct de fierbere ridicat (215°C) în special, pentru nitroceluloză și ca plastifiant. Ea se mai utilizează ca intermediar într-o serie de sinteze chimice. Schema de valorificare a isoferonei este arătată mai jos :



Scanned with OKEN Scanner

Metacrilat de metil. Acetona servește ca materie primă pentru producerea metacrilatului de metil. În prima etapă acetona reacționează cu acid cianhidric la temperaturi de 15—30°C, în prezență de acalii drept catalizatori :

$$CH_3-CO-CH_3+HCN \rightarrow (CH_3)-COH-C\equiv N$$

Reacția este la echilibru și pentru a o deplasa spre dreapta, cu consumarea totală a HCN (foarte toxic) se utilizează un exces de acetonă.

În etapa următoare, acetoncianhidrona formată reacționează cu acid sulfuric concentrat pentru a da sulfat de metacrilamidă :

$$(CH_3)_2-COH-C\equiv N+H_2SO_4 \rightarrow CH_2=C(CH_3)-CONH_3SO_4$$

Temperatura de reacție este sub 40°C.

În etapa a treia, sulfatul se esterifică cu un exces de metanol pentru a se obține metacrilat de metil :

$$CH_2=C(CH_3)-CONH_3SO_4+$$

$$+CH_3OH \rightarrow CH_2=C\,(CH_3)-COOCH_3+NH_4\,SO_4$$

Reacția are loc la temperatură obișnuită Apa ce se formează este absorbită în sulfatul de amoniu produs. Pentru a preveni polimerizarea, se folosesc stabilizatori (hidrochinonă, pirogalol, *3*, *5*-diterțbutil-*4*-metil fenol).

O altă cale de obținere a metacrilatului de metil pornind de la izobutilenă și acid azotic tinde să concureze procedeul din acetonă.

Metacrilatul de metil se folosește exclusiv pentru producerea polimetacrilatului de metil.

Polimetacrilat de metil. Polimerizarea metacrilatului de metil se poate face în bloc, în suspensie, în soluție și în emulsie. Proprietățile polimerului pot fi mult diferite în funcție de tipul polimerizării. Cele mai importante caracteristici ale polimerului sînt greutatea moleculară și tacticitatea (regularitatea lanțului). Greutatea moleculară poate fi reglată prin variația temperaturii și concentrația inițiatorului. La temperaturi ridicate și concentrații mari de inițiator se obțin polimeri cu greutate moleculară mică. Tacticitatea este funcție de tipul de inițiator și viteza de reacție, respectiv temperatura.

Polimerizarea în bloc este folosită pentru a obține plăci prin turnare și țevi prin centrifugare. Pentru plăci, monomerul împreună cu inițiatorul (de regulă un peroxid) se toarnă într-o formă constituită din două plăci de sticlă. Întrucît reacția este puternic exotermă, forma umplută cu monomer și inițiator este supusă unei creșteri lente de temperatură, de la 40°C și 75°C. Îndepărtarea căldurii de reacție este funcție de grosimea plăcii. Pentru o placă de 2 mm grosime, reacția durează 8—10 ore.

Polimetacrilatul de metil, cunoscut sub denumirea de „sticlă plexi", este un înlocuitor ideal al sticlei, datorită transparenței sale, rezistenței

Scanned with OKEN Scanner

la intemperii și greutății specifice scăzute. Din polimetacrilat de metil se confecționează geamuri pentru avioane, mașini, lămpi, panouri luminoase etc.

Cetena. Se poate obține prin piroliza oricărui compus conținînd o grupă acetil. Acetona este folosită de mulți ani ca o sursă convenabilă, dar pentru capacități mici. Piroliza are loc la 700°C conform reacției:

$$CH_3—CO—CH_3 \rightarrow CH_2=C=O + CH_4$$

Un desavantaj al acestui procedeu este contaminarea cetenei cu metan și alte produse gazoase. În laborator, cetena se prepară trecînd vapori de acetonă peste o grilă încălzită electric („lampa de cetenă").

Cînd cetena se folosește pentru producerea anhidridei acetice necesară pentru acetat de celuloză, cetena trebuie obținută pe calea acidului acetic. În acest fel se recuperează cantități mari de acid acetic diluat ce rezultă de la fabricarea acetatului de celuloză.

Din cetenă se mai prepară policetone. Copolimerizarea cu derivați carbonilici duce la polieteri. Copolimerizarea formaldehidei cu dimetilcetenă duce la polimeri foarte stabili.

BIBLIOGRAFIE

1. Rossini, F. D., Beveridge, J. M. — In : Chem. Eng. Data Ser., 3 (1), 1958 p. 141—144.
2. Măcriș, V. — „*Derivații etilenei și propilenei. Vol 2, Derivații propilenei*", Ed. Tehnică Buc., 1987, p. 108—109.
3. Alister, S. H., ș.a. — In : Chem. Eng. Progr. 43, 1947, p. 4.
4. Calcot, W. S., ș.a. — In : J. Amer. Chem. Soc., 61, 1939, p. 1010—12.
5. * * * — In : Chem. Eng. Progr., 43, 1947, p. 190.
6. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1983, p. 87.
7. Shoemaker, J. D., Jones, E. M. — In : Hydr. Proc., 6, 1987, p. 57—58.
8. Hervert, G. L., Linn, C. B. — Brevet S.U.A. nr. 3 050 570 (1962).
9. Babin, E. P., Marșkina, I. — In : Neftehimi, 4., 1964, p. 26—29.
10. Goble, A. G., Woepel, K. H. — Brevet Belgia nr. 621 879 (1962).
11. Minatșev, Ch. M., Isacov, Ja. I. — In : Dokl. Akad. Nauk, U.R.S.S., 170, 1966, p. 99—102.
12. Kroenig, W., Woepel, K. H. — Brevet Belgia nr. 610 802 (1962).
13. Paușkin, Ja. M., ș.a. — In : Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S., 91, 1953, p. 1141—44.
14. Zavgorodnîi, S. W., ș.a. — In : Himia i Him. Tehnolog., 1, 1958, p. 36—49.
15. Pines, H., Arrigo, J. T. — In : J. Amer. Chem. Soc., 79, 1957, p. 4958 —67.
16. Hancock, E. G. — "*Propylene and its Industrial Derivatives*", E. Benn, London, 1969, p. 244—250.
17. Haines, H. W. — In : Ind. Eng., Chem., 55, 1963, p. 30—37.
18. Seidel, F., ș.a. — In : J. prakt. himii, 3, 1956, p. 278—98.
19. Zollner, H., ș.a. — In : Magyiar Kemikusok Lapja, 9, 1954, p. 199—201.
20. Wilson, L. D. — "*Health Hazards from Aromatic Hydrocarbons*, U.O.P., De Plains, Illinois 1962.

Scanned with OKEN Scanner

9. DERIVAȚII TOLUENULUI

Ca și benzenul, toluenul a fost folosit multă vreme drept component în benzine pentru creșterea calităților antidetonante. Cerințe mereu crescînde de produse petrochimice au făcut ca utilizarea toluenului drept carburant să scadă vertiginos.

Importanța toluenului ca materie petrochimică de bază este mai redusă decît cea a benzenului. În prezent, excedentul de toluen este transformat în mare măsură în benzen prin desalchilare sau dismutare, lărgind astfel sursele de benzen. Circa 40% din producția de benzen în Europa se obține pe această cale. În S.U.A. și Japonia cifrele sînt mai mici, respectiv 30% și 25%.

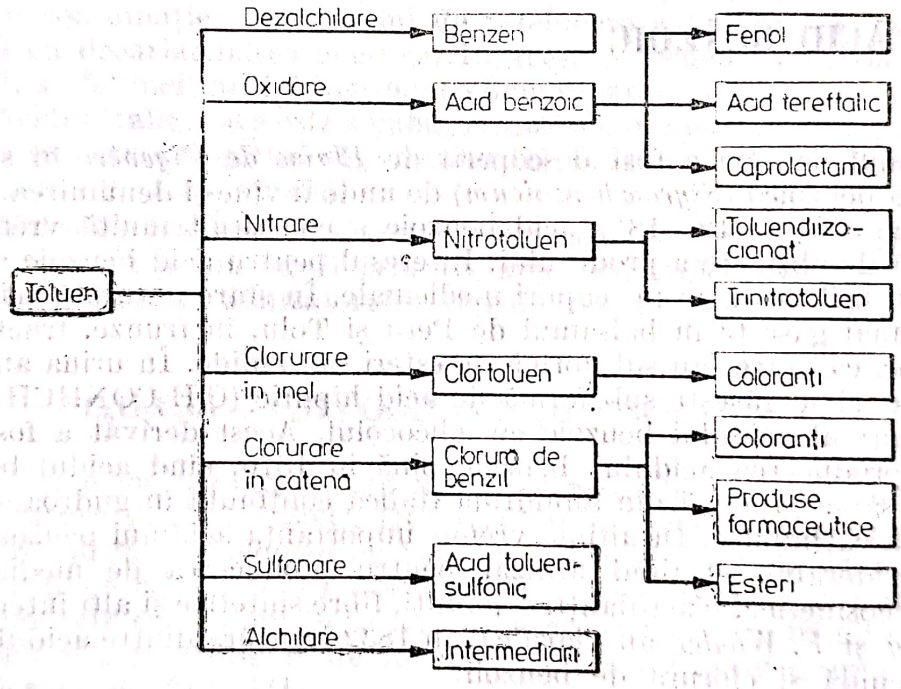


Fig. 9.1. Schema de valorificare a toluenului.

În figura 9.1 se prezintă schema de valorificare a toluenului. Se observă că derivații direcți ai toluenului servesc ca intermediari pentru o serie de alte produse obținîndu-se în final: fibre sintetice, coloranți, produse farmaceutice, insecticide, plastifianți.

Desalchilarea toluenului la benzen sau disproporționarea lui în benzen și xileni este tratată pe larg în cap. 4.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul benzoic este produsul principal ce se obține prin oxidarea toluenului. El este folosit în fabricarea unor produși de largă utilizare ca : fenol, acid tereftalic și caprolactamă. Tot prin oxidarea toluenului, în alte condiții, se obține alcool benzilic și benzaldehidă. Aceste produse se fabrică însă și prin alte procedee, din clorură de benzil și benziliden.

Prin nitrarea toluenului, în afară de nitrotoluen, utilizat ca intermediar pentru coloranți, se produce dinitrotoluen — punctul de plecare pentru fabricarea poliuretanilor și trinitrotoluen folosit ca exploziv.

Clorurarea toluenului se poate face pe două căi și anume : clorurarea în inel cînd se obține clortoluen și clorurare în catenă cînd se formează clorură de benzil, clorură de benziliden și feniltriclormetan. Clortoluenul este materie primă pentru fabricarea de coloranți, produse farmaceutice, agenți textili etc. Clorura de benzil are largi utilizări în fabricarea de produse farmaceutice, plasfifianți și produse de sinteză (alcool benzilic, esteri benzilici).

Acidul toluensulfonic obținut prin sulfonarea toluenului este utilizat pentru fabricarea *p*-crezolului.

În prezentul capitol se tratează derivații direcți ai toluenului cu importanță industrială și se amintesc derivații din generațiile următoare, mai ales în ceea ce privește alternative de obținere și utilizări.

9.1. ACID BENZOIC

Acidul benzoic a fost descoperit de *Blaise de Vigenère* în sec. XVI în rășina benzoică (*Styrax benzoicum*) de unde îi vine și denumirea. Această rășină ce conține 12—18% acid benzoic a constituit multă vreme sursa naturală de obținere a produsului. Interesul pentru acid benzoic a crescut odată cu utilizarea lui în scopuri medicinale. În stare naturală acidul benzoic se mai găsește în balsamul de Peru și Tolu, în frunze, fructe, coaja copacilor, ca atare sau sub formă de esteri sau amide. În urina animalelor ierbivore el se găsește sub formă de acid hipuric ($C_6H_5CONHCH_2COOH$), un derivat al acidului benzoic cu glicocolul. Acest derivat a fost folosit pentru producerea acidului benzoic pînă în 1870, cînd acidul benzoic a început să se producă din anhidridă ftalică conținută în gudroanele de la distilarea cărbunilor. În ultima vreme importanța acidului benzoic a crescut considerabil, el fiind utilizat pentru producerea de medicamente, produse cosmetice, plastifianți, coloranți, fibre sintetice și alți intermediari. *J. Liebig* și *F. Wöhler* au clarificat în 1832 legătura dintre acidul benzoic benzaldehidă și clorura de benzoil.

9.1.1. Procedee de fabricare

a) Primele procedee industriale de producere a acidului benzoic s-au bazat pe *decarboxilarea anhidridei ftalice*, o sursă relativ ieftină, conținută în fracția de naftalină din gudroanele cărbunilor. În acest scop, ftalatul

de Ca era încălzit la 300—350°C cu hidroxid de calciu. Rezulta un amestec de benzoat de calciu și carbonat de calciu, din care acidul benzoic se recupera prin acidifiere.

$$2\ C_6H_4(COO)_2\ Ca + Ca\ (OH)_2 \rightarrow (C_6H_5{-}COO)_2\ Ca + 2\ CaCO_3 \qquad (9.1)$$

Acest procedeu a fost reluat în prezent și modificat corecpunzător. Se utilizează drept catalizator oxid de Ni și Cu, care se suspendă în anhidridă ftalică în care se introduce abur la 230°C.

$$C_6H_5(CO)_2O + H_2O \rightarrow C_6H_5\ COOH + CO_2 \qquad (9.2)$$

Decarboxilarea fiind o reacție exotermă se folosește un condensator de reflux pentru a returna în mediul de reacție acidul benzoic, apa și acidul ftalic. Bioxidul de carbon ce rezultă din reacție se spală cu soluții de carbonat de sodiu pentru a recupera acidul benzoic antrenat cu gazele din condensator.

Alternative ale procesului folosesc ftalat în soluție apoasă la care se adaugă sulfat de cupru la 260—270°C. Se poate face și decarboxilarea fracției de naftalină ca atare, fără a izola în prealabil anhidrida ftalică. Vaporii de la oxidarea naftalinei la 340°C se trec peste oxid de Zn. Este în fapt o combinație a procesului de producere a anhidridei ftalice din naftalină cu decarboxilarea acesteia. În acest procedeu conversia nu este completă, astfel încît acidul benzoic trebuie separat de restul de anhidridă ftalică. Acidul ftalic, care este solubil, se dizolvă în apă sau prin adăugarea de alcalii se formează săruri ale acidului ftalic, care fiind de asemenea solubile, rămîn în faza apoasă.

b) *Hidroliza feniltriclormetanului* este o altă cale de producere a acidului benzoic. În prima etapă prin tratarea feniltriclormetanului cu acid benzoic în prezența catalizatorului clorură de zinc se formează clorură de benzoil.

$$C_6H_5C_3Cl + C_6H_5COOH \rightarrow 2\ C_6H_5\ COCl + HCl \qquad (9.3)$$

Reactorul este un vas emailat cu agitare, iar reacția durează circa 8 ore la temperatura de 125—130°C. HCl rezultat în reactor este absorbit în apă. După purificarea clorurii de benzoil, aceasta este hidrolizată cu apă ce se introduce continuu. Produsul de la a 2-a hidroliză se împarte în două : jumătate este trimis în primul reactor, iar restul se trimite la purificare. Se obțin randamente de 75—80%. Se poate folosi drept catalizator și clorură de fier (III).

c) *Oxidarea toluenului* este cel mai important procedeu de fabricare a acidului benzoic și se poate face cu aer sau oxigen.

$$C_6H_5\ CH_3 + 3/2O_2 \rightarrow C_6H_5COOH + H_2O \quad \Delta H = -\ 628{,}5\ kJ/mol. \qquad (9.4)$$

Diferitele tehnologii se deosebesc prin tipul catalizatorului, agentul de oxidare, condițiile de reacție și prelucrarea produsului.

Scanned with OKEN Scanner

Există alternative în care oxidarea se face cu acid azotic, compuși cu sulf sau bicromat de potasiu. La oxidarea cu aer în fază lichidă, toluenul este încălzit, în prezența catalizatorului (de exemplu săruri de Co ale acizilor grași), la 135°C, după care se introduce aer. Datorită reacției exoterme, temperatura crește la 150°C fiind menținută la această valoare prin răcire. Presiunea se menține la circa 5 ata. Gazele reziduale aproape nu conțin oxigen. Ele sînt supuse spălării sau adsorbției pe cărbune activ pentru recuperarea toluenului nereacționat antrenat. După atingerea conversiei, procesul poate fi operat continuu prin introducerea dozată a toluenului și catalizatorului.

Se formează, ca urmare a reacțiilor secundare, produși de oxidare ca: oxid de carbon, bioxid de carbon, formaldehidă, acid formic, ce se regăsesc în gazele reziduale, precum și benzaldehidă, alcool benzilic, difenil, metildifenil, acizi fenilbenzoici, benzoat de benzil etc. ce rămîn în fază lichidă. Purificarea acidului benzoic se poate face prin distilare, cristalizare, extracție sau o combinație a acestor tehnici. Distilarea începe cu îndepărtarea toluenului netransformat și apoi a benzaldehidei. Greutatea constă în separarea difenilului, metildifenilului și altor impurități, întrucît acești compuși au puncte de fierbere în același domeniu cu acidul benzoic și formează azeotropi cu acesta. Prin distilare nu se poate realiza o separare completă a produșilor nedoriți, astfel încît nu se obține un produs pur. Or, prezența acestor impurități în proporții de numai 50 ppm în acidul bezoic îi conferă acestuia un miros caracteristic.

Tehnica extracției se bazează pe solubilitatea acidului benzoic în apă caldă, mai ales peste 100°C, în timp ce celelalte impurități sînt practic insolubile. După îndepărtarea, prin antrenare cu abur a toluenului și benzaldehidei, soluția apoasă fierbinte se separă de faza uleioasă. Prin răcire acidul benzoic cristalizează și este filtrat și uscat. Apele mume se extrag cu toluen, iar extractul împreună cu faza uleioasă de la separarea anterioară se recirculă la oxidare. Soluția mumă ce conține acid benzoic se trimite la antrenare cu abur [1]. Au fost propuse și alte metode de extracție și cristalizare [2]. Prin extracție în apă, ca și în cazul distilării, nu se poate face o separare completă a impurităților ce însoțesc produsul. Catalizatorul se dizolvă și el în faza apoasă.

O posibilitate avantajoasă la prima vedere ar fi separarea acidului benzoic prin filtrare direct din amestecul de la oxidare, după răcirea acestuia. Soluția mumă nu poate fi însă separată complet chiar prin spălare cu toluen, fiind necesară o nouă purificare prin distilare, cristalizare sau sublimare. Se poate imagina o separare a acidului benzoic prin neutralizarea amestecului de la oxidare cu soluție alcalină, urmată de separarea soluției apoase de benzoat. Pierderile de acid benzoic în soluția mumă și impurificarea acidului benzoic cu acid fenilbenzoic, precum și consumul mare de chimicale fac această metodă impracticabilă tehnic.

Ca reactor pentru oxidarea toluenului în fază lichidă se utilizează un vas emailat prevăzut cu serpentină de încălzire-răcire și un distribuitor de aer. Cînd se utilizează drept catalizator compuși cu brom, reactorul trebuie confecționat din titan, tantal sau *Hasterlloy*.

Oxidarea toluenului se poate face și cu alți agenți de oxidare decît aerul. Se utilizează oxidarea în fază lichidă cu sulf și sulfat de amoniu sau cu sulfați și sulfuri la 320—360°C, cu tiosulfat de amoniu la 300—340°C

Scanned with OKEN Scanner

[3] sau cu bioxid de sulf la 250—350°C și presiuni de 100—300 bar [4]. La oxidarea cu acid azotic se utilizează acid de concentrație 10—15% ca agent oxidant și se lucrează la temperaturi de peste 10°C și presiuni de peste 10 bar. La concentrații mai mari ale acidului azotic se formează acizi nitrobenzoici. În acest procedeu, acidul benzoic este impurificat cu produși nitrați colorați, astfel încît necesită o purificare. Oxidarea cu soluție apoasă de bicromat de potasiu se efectuează la 260—280°C și 150 bar. Se formează soluție de benzoat și hidroxid de crom. Se utilizează un exces de toluen. Acest procedeu este rentabil cînd produsul se consumă sub formă de benzoat și nu de acid benzoic, iar hidroxidul de crom se utilizează ca pigment.

d) Alte metode de obținere a acidului benzoic folosesc *oxidarea, în locul toluenului, a unor compuși ce rezultă ca produși secundari* cum sînt dibenzileter, dibenzil, benzilbenzoat, precum și acetofenonă ce se obține pornind de la toluen. De asemenea, s-a propus saponificarea benzonitrilului — produs de la distilarea gudroanelor cărbunilor de pămînt, oxidarea bromurii de benzil în mediu de acid acetic cu oxigen la 190°C.

O altă sinteză pornește de la benzen și acid carbonic în prezență de oxid de aluminiu la 100°C și 60 at. Este de fapt o reacție de carboxilare, inversă decarboxilării. Nici una din aceste metode nu și-a găsit însă aplicare industrială.

9.1.2. Catalizatori de oxidare

Pentru cataliza oxidării toluenului în fază lichidă cu aer s-a propus un număr mare de catalizatori. O condiție esențială este ca aceștia să fie solubili în toluen sau în produsul de reacție. Benzoatul de colbalt este puțin solubil în toluen. Săruri ale acidului naftenic sau ale acizilor grași au fost utilizate cu succes. Ca metale, în afară de Co se folosește Mn singur sau împreună cu Co și alte metale ca Fe (III) sub formă de hidroxizi, carbonați sau alți compuși solubili în amestecul de reacție. Pentru recuperarea catalizatorilor metalici s-au propus unele procedee în care reziduul de distilare se extrage cu soluție apoasă de acid carbonic, iar extractul se tratează cu schimbători de ioni [5].

Ca promotori de reacție se folosește un număr mare de substanțe, în special aldehide și cetone, care se oxidează ele însele ușor și elimină acțiunea inhibitorilor. Astfel, s-au propus aldehida benzoică și alcoolul benzilic [6], metil etil cetonă [3], produse ce rezultă în timpul oxidării toluenului în diferite stadii de oxidare [7].

Alte brevete [8] propun utilizarea de compuși ai bromului cu metale grele ca Co, Mn, care generează acid bromhidric în timpul oxidării, pentru creșterea conversiei oxigenului și a selectivității în acid benzoic [9]. Dezavantajul folosirii acestor promotori este corozivitatea lor ridicată, ceea ce reclamă confecționarea echipamentelor dn oțeluri speciale. Pentru a reduce gradul de coroziune s-a propus utilizarea de cantități foarte mici de acid bromhidric.

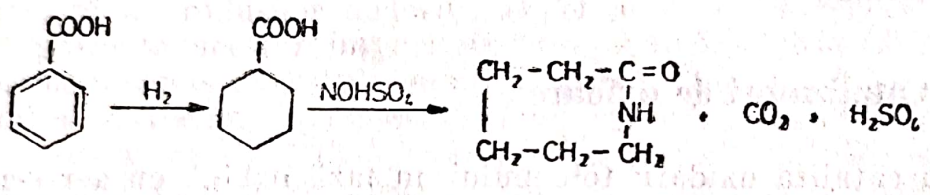
Drept mediu de reacție la oxidarea toluenului se folosesc, de asemenea, un număr mare de substanțe ca : acid acetic, acid propionic, acizi grași, lactonă, benzonitril sau chiar acid benzoic.

Scanned with OKEN Scanner

9.1.3. Calitatea produsului. Utilizări

Acidul benzoic tehnic se caracterizează prin punctul de topire, care trebuie să fie peste 122°C. El conține ca impurități anhidridă ftalică, acid *o*-toluic, difenil și metildifenil. Concentrația în acid benzoic este în mod uzual 92,5%. Se obține sub formă de pulbere albă. Culoarea topiturii trebuie să fie sub 20 Hazen și să aibă o bună slubilitate în alcool, cloroform și apă.

Cînd acidul benzoic se utilizează în scopuri alimentare pentru conservarea alimentelor sau în scopuri farmaceutice se cere o puritate mărită privind conținutul de ioni de metale grele, compuși halogenați, acizi clorbenzoici. Se fac probe cu permanganat în scopul determinării substanțelor oxidabile, probe de colorare cu acid sulfuric concentrat, determinarea cenușii etc. Domeniul de utilizare a acidului a crescut considerabil, el folosindu-se în prezent ca intermediar în fabricarea unor produse importante ca fenol prin oxidarea toluenului prin intermediul acidului benzoic după procedeul *Dow Chemical* [11] sau pentru fabricarea caprolactamei după procedeul *Snia Viscosa*. În prima fază acidul benzoic este dehidrogenat la acid hexahidrobenzoic, care este tratat apoi în faza următoare cu acid nitrozilsulfuric în prezență de oleum la 80°C.



(9.5)

O altă utilizare interesantă a acidului benzoic este disproporționarea lui la acid tereftalic cunoscută sub numele de procedeul *Henkel* [12].

În acest fel se înlocuiește benzenul ca materie primă cu toluen, mai ieftin și produs în cantități ce depășesc consumul. O mare desvoltare a căpătat utilizarea acidului benzoic în producerea de rășini alchidice ca întrerupător molecular de lanț. El înlocuiește, în general, acizii grași și conduce la îmbunătățirea proprietăților de duritate, rezistența la alcalii și compatibilitate cu alte rășini.

Benzoatul de sodiu este folosit ca inhibitor de coroziune. El poate fi adăugat în cantități de circa 1,5% în lichidul de răcire al autovehiculelor pentru a preveni rugina și coroziunea. Se mai folosește ca inhibitor în industria textilă, protecția containerelor pentru vopsele etc. Sub formă de esteri cu etilenglicolul se folosește ca plastifiant pentru rășini fenol-formaldehidice, poliacetat de vinil și policlorură de vinil. Acești esteri își găsesc aplicație în confecționarea de mochete, plastisoli, adezivi, fiind stabili chimic și avînd puncte de fierbere ridicate.

Folosirea pentru conservarea alimentelor se datorește, în afara acțiunii bactericide, lipsei de toxicitate și de gust. În mediu neutru acțiunea bactericidă și bacteriostatică este afectată. Cele mai bune rezultate în conservarea alimentelor se obțin la pH de 3,5—4,5. Ajustarea pH-ului în alimente se poate face cu acid benzoic însuși. Se utilizează pentru conservarea sucurilor de fructe, siropurilor, margarinei, gemurilor, băuturilor carbogazoase, fructelor. Cantitatea utilizată este, în general, foarte mică (sub 0,1% benzoat de sodiu).

Scanned with OKEN Scanner

Toxicitatea sistemică a acidului benzoic este foarte redusă. Doze foarte mari (pînă la 10 gr/zi benzoat de sodiu) provoacă doar deranjamente stomacale și vomitări. Simptomele sînt asemănătoare celor produse de salicilat. Introdus în organism el se combină cu glicocolul pentru a da acidul hipuric, ce se elimină prin urină.

În medicină, acidul benzoic se folosește în tratamentul unor artrite și cistite, precum și în bronșite pentru a ușura expectorația. Se mai folosește în dermatologie ca antiseptic.

9.1.4. Derivați ai acidului benzoic

Benzoat de benzil, ($C_6H_5COOCH_2\,C_6H_5$), se produce industrial prin esterificarea acidului benzoic cu alcool benzilic. Se mai obține prin reacția *Cannizzaro* din benzaldehidă în prezență de alcool sau prin reacția dintre clorura de benzoil și benzoat de sodiu în prezență de trietilamină [10]. Datorită mirosului plăcut se utilizează în industria parfumurilor și ca fixativ, precum și în aromele de gumă de mestecat. Se mai folosește ca adjuvant pentru condiționarea insecticidelor, inclusiv a DDT-ului. În medicină — ca antispasmic și contra scabiei. În cosmetică — ca stimulent al formării celulelor în epidermă.

Clorură de benzoil, (C_6H_5COCl), poate fi obținută pe mai multe căi:

— din acid benzoic și pentaclorură de fosfor, fosgen sau feniltriclormetan:

$$C_6H_5\,COOH + C_6H_5CCl_3 \rightarrow 2\,C_6H_5\,COCl + HCl$$

— prin hidroliza feniltriclormetanului:

$$C_6H_5\,CCl_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5COCl + 2\,HCl$$

— prin clorurarea benzaldehidei [13].

Primele două procedee prezintă un interes tehnic deosebit. Ele sînt promotate de clorura de Fe sau Zn. Drept catalizatori se folosesc acid sulfuric, acid fosforic și acid percloric.

Cea mai mare parte din clorura de benzoil se utilizează la producerea de benzoilperoxizi, benzofenonă, benzilbenzoat, benzilceluloză, benzamidă, anhidrida acidului benzoic precum și ca intermediar în industria parfumurilor, produselor farmaceutice, rășinilor, coloranților. S-a încercat folosirea lui în tratamentul leprei (boala lui *Hansen*) și pentru ulcerații externe. Se mai folosește pentru introducerea grupei benzoil în alcooli, fenoli și amine conform reacției *Friedel—Crafts* și *Schotten—Baumann*.

Anhidrida benzoică, ($(C_6H_5CO)_2O$), se produce pe două căi și anume:

— din acid benzoic și clorură de benzoil la 210—230°C

$$C_6H_5COOH + C_6H_5COCl \rightarrow (C_6H_5CO)_2O + HCl$$

După circa 2 ore, anhidrida se distilă la 40 mbar și 280—340°C. Nu se folosește aparatură din oțel, nici chiar inoxidabil, întrucît Fe are un efect catalitic negativ.

— prin hidroliza clorurii de benzoil în apă la 260—280°C.

Anhidrida benzoică, se utilizează în aceleași scopuri ca și clorura de benzoil. Se înlătură însă problemele de coroziune datorită HCl format.

Scanned with OKEN Scanner

Se folosește la copolimerizarea acrilonitrilului cu 2-metilstiren sau viniltoluen prin încălzire cu 0,5—5% anhidridă benzoică [14]. De asemenea, la fabricarea rășinilor poliesterice nesaturate [15]. Capacitatea de a reacționa cu azotul, oxigenul și compuși cu sulf face să se folosească pentru rafinarea hidrocarburilor. Produsele de reacție rămîn în rezidiu. Utilizarea principală este ca agent pentru introducerea grupei benzoil, în fabricarea medicamentelor, coloranților și intermediarilor.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * — DAS nr. 1 189 977 (1962), Snia Viscosa
2. * * * — DAS nr. 1 203 751 (1963), Dow Chemical
3. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 856 424 (1958), California Research.
4. * * * — Brevet Anglia nr. 926 019 (1960), I.C.I.
5. * * * — Brevet Franța nr. 1 270 947 (1960), Standard Oil.
6. * * * — Brevet Anglia nr. 832 995 (1956), I.C.I.
7. * * * — Brevet Anglia nr. 1 070 227(1968), Allied Chem.
8. Barker, R. S., Saffer, A. — Brevet S.U.A. nr. 2 963 509 (1960), Mid Century.
9. * * * — Brevet Franța nr. 1 157 469 (1956), I.C.I.
10. Tharp, I. D., Nottorf, H. A. — In : Ind. Eng. Chem., 39, 1947, p. 1300.
11. Măcriș, V. — „*Derivații etilenei și propilenei Vol. 2. Derivații propilenei*", Ed. Tehnică, Buc., 1987, p. 105--107.
12. * * * — In : Hydr. Proc. 11, 1967, p. 229.
13. * * * — DAS nr. 1 070 616 (1956), Witten.
14. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 985 630 (1957), Dow Chem.
15. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 465 061 (1967), Coppers.

9.2. NITROTOLUEN

Dintre produsele de nitrare a toluenului, în afară de mononitrotoluen, materia primă pentru producerea toluidinei și altor intermediari pentru coloranți, numai *2, 4*-dinitrotoluenul și *2, 4, 6*-trinitrotoluenul prezintă importanță tehnică, primul pentru producerea de poliuretani, iar al doilea ca exploziv.

9.2.1. Procedee de fabricare

Nitrarea toluenului se face cu acid azotic sau amestec nitrant la temperatura de 45—60°C cu un raport molar HNO_3/toluen de 1,0—1,1. Mecanismul de nitrare, agenții de nitrare și variabilele procesului au fost tratate în cap. 8.5 la nitrarea benzenului. Prezența grupei metil la inelul aromatic face ca nitrarea să aibă loc mai ușor decît în cazul benzenului. În același timp reacția este mai sensibilă la temperatură și concentrația acidului azotic [1]. Se utilizează amestecuri mai bogate în acid azotic și un ușor exces de amestec nitrant (1—2%). Amestecul nitrant conține, în general, 28—32% HNO_3, 52—56% H_2SO_4 și 20—12% apă. La concentrații prea mari de acid azotic au loc reacții de oxidare distructivă cu formarea de tetranitrometan — un produs periculos ce trebuie evitat. Randamentul în nitrotoluen este de 96—97% [2], [3].

În condiţiile unei conversii optime, amestecul de reacţie conţine puţin toluen nereacţionat şi cantităţi mici de dinitrotoluen. Repartiţia izomerilor este (% gr): 59,5 — *orto*, 4,5-*meta* şi 36-*para*-nitrotoluen. Ca produse secundare se formează, în special la temperaturi ridicate şi concentraţii scăzute de H_2SO_4, nitrofenol, nitrocresol, dinitrocresol, acizi nitrohidroxibenzoici şi eventual fenilnitrometan şi metilnitrometan. Folosind acid sulfuric rezidual de la fabricarea dinitrotoluenului se îndepărtează unele efecte de încetinire sau accelerare a reacţuiei. Pentru a înlătura reacţiile secundare de oxidare, acidul sulfuric rezidual este tratat cu SO_2.

Ca şi în cazul nitrării benzenului, datorită solubilităţii scăzute a toluenului în amestecul nitrant, se formează două faze şi eficienţa procesului depinde de gradul de amestecare. Nitrarea are loc probabil la interfaţa dintre faze şi este determinată de viteza de difuzie între cele 2 faze. Se utilizează, de regulă, reactoare din fontă sau oţel inoxidabil, prevăzute cu manta de răcire şi un sistem de agitare care să permită un control riguros al temperaturii.

După terminarea reacţiei, amestecul de nitrotoluen este separat de acidul uzat care este reconcentrat şi recirculat. Produsul brut este spălat cu apă şi apoi cu hidroxid de sodiu şi supus distilării şi uscării în vacuum. Consumurile specifice pe kg de nitrotoluen sînt: 0,70 kg toluen, 0,45 kg HNO_3, 0,81 kg H_2SO_4, 0,022 kg sol. NaOH 10%.

Procesul de nitrare poate fi realizat într-o coloană în care circulă în contracurent toluenul de jos în sus prin stratul de acizi. Produsul nitrat se îndepărtează prin vîrful coloanei, iar acidul uzat pe la bază. Dificultatea constă însă în reglarea temperaturii. Intr-un alt procedeu se utilizează o serie de reactoare în cascadă, amestecul de reacţie trecînd dintr-un reactor în altul şi în final într-un separator unde produsul nitrat şi acidul uzat se separă continuu. Acidul uzat intră prin cădere liberă într-un reactor cu toluen proaspăt în scopul folosirii ultimelor urme de acid azotic. Amestecul de reacţie din acest reactor, conţinînd nitrobenzen, este separat de acidul uzat şi alimentează continuu reactorul principal de nitrare. Avantajul acestui procedeu este eliminarea pompelor şi a fazei de denitrare a acidului rezidual. Randamentul molar în nitrotoluen ar fi de 98% raportat la toluen, iar cantitatea de dinitrotoluen numai de 0,5%. Alte procedee utilizează un reactor tubular ca în cazul nitrării benzenului [4].

Nitrarea toluenului se poate face continuu şi în fază de vapori. În acest caz nu se foloseşte acid sulfuric şi nu este necesară concentrarea acidului uzat. Îndepărtarea apei se face continuu prin distilare [5]. De asemenea, nitrarea se poate efectua în solvenţi organici [6], [7] sau în prezenţa acizilor sulfonici [8], acidului furfurilic [9], sulfatului de calciu [10]. Se citează şi nitrare cu azotaţi în prezenţa catalizatorilor *Friedel—Crafts* [11]. În cazul nitrării cu NO_2 [12] ca şi în cazul benzenului, mecanismul este de tip radicalic. Se obţine metanitrotoluen în proporţie de 75%.

Separarea izomerilor din amestecul de reacţie se face prin distilare. În prima coloană se îndepărtează ca distilat *orto*-nitrotoluenul pur, iar în bază rămîne un amestec de *meta* şi *para*. În coloana a doua distilă pe vîrf un amestec de *meta* şi *para*-nitrotoluen îmbogăţit în *meta*, iar în bază rămîne *para*-nitrotoluenul pur. Separarea *meta*-nitrotoluenului pur se

Scanned with OKEN Scanner

face într-o altă coloană. Într-o altă alternativă, *para*-nitrobenzenul din baza primei coloane poate fi separat prin cristalizare [13].

Obținerea izomerilor *orto* și *meta* se poate face și indirect. Astfel tratarea *2, 4*-dinitrotoluenului cu sulfură de amoniu, urmată de diazotare și fierbere în etanol conduce la *orto*-nitrotolnen. *Meta*-nitrotoluenul se obține din *para*-toluidină prin acetilare, nitrare, deacetilare, diazotare și fierbere în etanol.

9.2.2. Dinitrotoluen

Se poate produce industrial prin nitrarea toluenului sau a mononitrotoluenului utilizînd un amestec nitrant cu compoziția: 28—55% HNO_3, 43—64% H_2SO_4 și 2—8% apă la temperatura de 50—90°C și un raport molar HNO_3/substrat de 1,9—2,2. În cele mai multe cazuri se face întîi o nitrare la mononitrotoluen în condițiile arătate mai sus, urmată de ni-i trarea acestuia la dinitrotoluen. Acidul uzat de la faza a doua este utilizat în prima fază. Se obțin amestecuri de diferiți izomeri. În tabelul 9.1 se prezintă repartiția izomerilor dinitrotolienului la nitrarea toluenului și izomerilor nitrotoluenului. Se observă că la nitrarea *p*-nitrotoluenului se obține aproape în exclusivitate izomerul *2, 4-*. Randamentul reprezintă 95—97% față de cel teoretic [14], [15].

Dinitrotoluen se poate obține și prin nitrare în prezență de solvenți ca clorură de metilen [16] sau cu un amestec de HNO_3 și trifluorură de bor [17].

Tabelul 9.1. **Repartiția izomerilor dinitrotoluenului**

Materie primă	Dinitrotoluen [% gr]				
	2,3	*2, 4*	*2, 5*	*2,6*	*3, 4*
Toluen	1, 3	78, 0	0, 3	18, 0	2, 4
o-Nitrotoluen	—	67	—	33	0, 5
m-Nitrotoluen	25	—	20	—	55
p-Nitrotoluen	—	99	—	—	—

2, 4-Dinitrotoluen, singurul izomer cu importanță industrială, este o materie primă pentru fabricarea poliuretanilor și intermediarilor pentru coloranți. Amestecuri de *2, 4-* și *2, 6*-dinitrotoluen se pot utiliza pentru producerea toluendiaminei, intermediar în fabricarea toluendiizocianatului folosit la producerea poliuretanilor.

9.2.3. Caracteristici fizice. Toxicitate. Utilizări

o-Nitrotoluenul este un lichid de culoare galbenă, *m*-nitrotoluenul este și el un lichid gălbui, iar *p*-nitrotoluenul o substanță cristalină de culoare galben strălucitor. Principalele caracteristici fizice ale nitrotoluenului sînt date în tabelul 9.2.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea în 100 ml apă la 30°C este : 0,065 g pentru *orto*, 0,050 gr pentru *meta* și 0,04 g pentru *para*. Formează azeotropi binari cu : etilenglicol, glicerină, acid benzoic și clorfenol.

2, 4-Dinitrotoluenul este o substanță cristalină cu temperatura de congelare 71°C, iar de fierbere 300°C. Densitatea 1,321 g/cm³. Presiunea de vapori este :

[°C] :	200	280	299
[mbar] :	55	427	690

Căldura de vaporizare : 315,9 kJ/kg la circa 200°C

Cristalizează din alcool sub formă de cristale aciculare de culoare galbenă. Se dizolvă în 100 ml apă la 20°C — 0,027 g. Solubil în majoritatea solvenților organici. În etanol solubilitatea este de 3,046 g/100 ml la 22°C.

Tabelul 9.2. **Caracteristici fizice ale nitrotoluenului**

Caracteristici	*orto*	*meta*	*para*
Temperatura de congelare [°C]	−3,17(β) −9,27(α)	16,1	51,9
Temperatura de fierbere [°C]	222,3	231,9	238,3
Densitate [g/cm³] la temperatura [°C]	1,1820 (0) 1,1531 (30) 1,1236 (60) 1,0842 (100)	1,1600 (17,5) 1,1398 (38,4) 1,1289 (50) 1,0821 (100)	1,1219 (55) 1,1170 (60) 1,0990 (80) 1,0810 (100)
Presiune de vapori [bar] la temperatura [°C] :			
1	45,9	46,4	48,4
13	93,8	96,0	100,5
53	126,3	130,7	136,0
133	151,5	156,9	163,0
Căldură de vaporizare [kJ/kg] la °C	384,5 (46—110)	370,3 (58—105)	363,6 (48—238)
Căldură specifică [kJ/kmol, °C]	—	204,6	—
Conductivitate termică [W/m, °C] la 20°C	0,1420	0,1419	—
Indice de refracție, n^{20}_D	1,5445	1,5460	1,5460
Căldura de ardere [kJ/mol]	3755,7	3739	3722
Viscozitate dinamică [m Pas] la 0°C :			
0	3,83	2,56	—
60	1,21	1,18	1,20
100	0,76	0,75	1,76
Temperatura de inflamare [°C]	91	102	106
Temperatura de autoinflamare, [°C]	420	450	450

Scanned with OKEN Scanner

Nitrotoluenul prezintă pericol de inflamare prin încălzire sau expunere în flacără. Nu se consideră exploziv. Temperatura de inflamare a *o*- și *p*-nitrotoluenului este în jur de 100°C. Toxicitatea acestor produse este apropiată de cea a nitrobenzenului, dar mai puțin pronunțată. S-a constatat că toxicitatea alchilnitrobenzenilor descrește cu creșterea numărului de grupe alchilice și crește cu gradul de nitrare (numărul de grupe nitro). Se absorb ușor în corp prin contactul cu pielea, prin inhalare sau ingerare.

o-Nitrotoluenul este un intermediar pentru producerea *o*-toluidinei și *o*-nitrobenzaldehidei. *m*-Nitrotoluenul este intermediar pentru coloranți și antidăunători agricoli. Se mai folosește pentru producerea *m*-toluidinei și acidului *m*-nitrobenzoic. *p*-Nitrotoluenul servește pentru fabricarea *p*-toluidinei, acidului *p*-nitrobenzoic, *2*-clor *4*-nitrotoluenului și *2*, *4*-dinitrotoluenului utilizat pentru producerea de poliuretani, coloranți, înălbitori.

9.2.4. Derivați ai nitrotoluenului

Toluidina, *o*-, *m*- și *p*- ($H_2N\,C_6H_4CH_3$), se produce prin reducerea nitroderivaților corespunzători pe catalizator de Ni-*Raney* sau metale nobile [18]. Reducerea se poate face și cu pilitură de Fe în soluție acidă sau cu sulfură de sodiu sau hidrat de hidrazină. Se utilizează în industria coloranților.

Tolidina *o*- și *m*- ($H_2N\,(CH_3)\,C_6H_3)_2$, se produce prin reducerea alcalină a nitroderivaților corespunzători.

o-Nitrobenzaldehida, ($O_2N\,C_6H_4\,CHO$), se obține prin oxidarea nitrotoluenului vapori pe oxid de Mn (IV) la 210—250°C. O altă cale de obținere, mai uzuală, este oxidarea acidului *o*-nitrocinamic ($O_2N-C_6H_5$ $CH=CH\,COOH$) cu permanganat de potasiu. Se folosește pentru fabricarea indigo-ului și derivaților, ca intermediar pentru coloranți din grupa azo (cum este acidul *4*, *4*-diamino-*3*, *3*-bifenildicarboxilic).

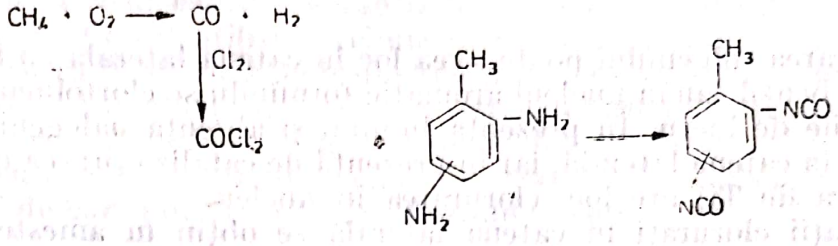
Acid *4*-nitro-*o*-toluensulfonic, $O_2N\,C_6H_3(CH_3)-SO_3H$, se obține prin sulfonarea *p*-nitrotoluenului cu acid sulfuric fumans la 100°C. Se utilizează în fabricarea coloranților azo și stilben substituit.

2, *4*-Diaminotoluen, $(H_2N)_2\,C_6H_3CH_3$, se produce prin reducerea nitroderivatului corespunzător în prezență de Ni-*Raney*, metale nobile sau cu șpan de fier în mediu acid [19].

Acid 2, *4*-Dinitrobenzoic, $(O_2N)_2\,C_6H_3COOH$, se produce prin oxidarea *2*, *4*-dinitrotoluenului cu acid azotic sau permanganat de potasiu.

2, *4*, 6-Trinitrotoluen, $(O_2N)_3\,C_5H_2CH_3$, se obține prin nitrarea *2*, *4*-dinitrotoluenului cu acid azotic în prezența SO_3 [20]. Se utilizează ca exploziv.

Poliuretani. Prin tratarea *2, 4*-diaminotoluenului cu fosgen se obţine toluendiizocianat. Fosgenul se obţine din oxid de carbon şi clor



Reacţia dintre toluendiizocianat, un poliester cu grupă hidroxi marginală şi apă conduce la spume poliuretanice. Bioxidul de carbon ce se eliberează din reacţia dintre apă şi izocianat serveşte la spumarea masei care polimerizează. Amina ce se formează, de asemenea, din reacţia dintre izocianat şi apă rămîne încorporată în polimer. Ulterior poliesterii au fost înlocuiţi cu polipropilenglicoli. Ca agenţi de spumare se folosesc clorfluorometani, înlocuind total sau parţial apa. Pentru controlul sistemului de polimerizare-spumare se utilizează drept catalizatori amine şi compuşi organo-metalici. Spume rigide se produc din poliizocianaţi ce se obţin din reacţia dintre anilină şi formaldehidă într-un raport molar de 2/1. Spre deosebire de spume, poliuretanii elastomeri sînt polimeri lineari şi se obţin prin intermediul unui prepolimer obţinut din izocianat şi un poliol. Prepolimerul este apoi transformat în polimer elastomer prin reacţia cu *1, 4*-butandiol. Se pot obţine diferiţi elastomeri funcţie de tipul de polioli, tipul de izocianat, raportul dintre grupa —NCO/hidrogen activ şi temperatura de reacţie.

BIBLIOGRAFIE

1. URBANSKI, T. — *„Chemist and Teehnoloy of Explosives"*, Macmillan Co. New York, 1964.
2. * * * — DOS nr. 1 468 575 (1962), Sumitomo.
3. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 092 671 (1960), Rubber Co.
4. ALBRIGHT, L. F., HANSON, C. — *"Industrial and Laboratory Nitrations"*, ACS Symposium Series 22, American Chemical Society Washington, 1976.
5. * * * — DOS nr. 2 622 313 (1976), Bayer.
6. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 981 933 (1974), General Electric.
7. WRIGHT, O. L. — Brevet S.U.A. nr. 3 221 062 (1964).
8. * * * — Brevet Japonia nr. 7 416 851 (1970), Mitsui.
9. * * * — Brevet Franţa nr. 1 541 376 (1966), Actiebolag Bofors.
10. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 957 889 (1975), Air Products.
11. * * * — Brevet Anglia nr. 1 018 147 (1963), U.O.P.
12. KURZ, M. — In : J. Org. Chem., 39, 1974, p. 3336—42.
13. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 272 875 (1965), Du Pont.
14. MC DONALD, G. J. — Brevet S.U.A. nr. 3 708 546 (1972).
15. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 350 466 (1966), Mobay Chem.
16. * * * — DOS nr. 2 400 887 (1974), Bayer.
17. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 293 310 (1966).
18. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 039 685 (1963), GAF.
19. TITOV, A. T. — In : Tetrahedron, 19, 1964, p. 557—580.
20. * * * — DOS nr. 2 438 542 (1974), Bayer.

Scanned with OKEN Scanner

9.3. CLORURA DE BENZIL

Clorurarea toluenului poate avea loc în catena laterală cu formare de clorură de benzil sau în nucleul aromatic formîndu-se clortoluen, în funcţie de condiţiile de lucru. În prezenţa luminii şi absenţa halogenilor are loc clorurarea în catena laterală, iar în prezenţă de catalizatori (ca de exemplu tetraclorura de Ti) are loc clorurarea în nucleu.

Derivaţii clorurați în catena laterală se obţin în amestec, întrucît nu se poate controla clorurarea astfel încît să se obţină un singur produs

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Clorura de benzil}}{C_6H_5CH_2CL} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Clorură de benziliden}}{C_6H_5CHCl_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Feniltriclor metan}}{C_6H_5-CCl_3} \qquad (9.6)$$

Aceşti derivaţi au fost obţinuţi iniţial pornind de la alte materii prime decît toluenul. *S. Cannizzaro* a obţinut în 1853 clorura de benzil prin reacţia dintre alcoolul benzilic şi acid clorhidric. *A. Cahours* a obţinut-o în 1848 prin reacţia dintre pentaclorură de fosfor şi benzaldehidă. Feniltriclormetanul a fost olbţinut de *L. Şişcoff* şi *A. Rosing* în 1858 din clorura de benzoil şi pentaclorură de fosfor.

9.3.1. Condiţii de reacţie

Reacţia de substituţie a hidrogenului în catena alifatică cu clor este o reacţie puternic exotermă ($\Delta H = -96$ pînă la -105 kJ/mol). Nu este necesară utilizarea de promotori, întrucît reacţia decurge cu viteze mari în absenţa impurităţilor. În condiţiile de reacţie ce favorizează un mecanism prin radicali liberi, viteza reacţiilor de clorurare în catena laterală este mai mare decît a reacţiilor de substituţie în nucleu.

Pentru a realiza clorurarea în catenă laterală şi a împiedica clorurarea concomitentă în nucleu, trebuie îndeplinite o serie de condiţii.

Clorurarea trebuie făcută în absenţa sărurilor de metale, care acţionează ca purtători de clor. Din această cauză nu se admite folosirea metalelor în construcţia echipamentelor. Mediul de reacţie trebuie să fie lipsit de umiditate, întrucît în prezenţa acesteia HCl rezultat din reacţie formează soluţii apoase clorhidrice, foarte corozive. De asemenea, ca urmare a hidrolizei parţiale au loc reacţii secundare precum şi reacţii de condensare.

Fiind o reacţie radicalică, formarea radicalilor de clor trebuie ajutată prin încălzire (clorurare în fază gazoasă la 180°C) sau prin prezenţa unor substanţe care prin descompunere produc radicali ca : dibenzoilperoxid, azoizobutironitril, hexafeniletan [1]. Pentru a obţine radicali se folosesc lămpi cu mercur cu lungime de undă de 300—500 nm. La clorurarea în fază lichidă, mai des întrebuinţată, mediul de reacţie trebuie bine omogenizat. Aceasta se realizează în vase cu agitare prevăzute cu lămpi imersate

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a evita clorurarea în nucleu și colorarea produsului, reactanții — toluenul și clorul — nu trebuie să conțină impurități, în special rugină. Din această cauză reactanții se filtrează înainte de introducerea lor în reactor. Clorul utilizat trebuie să fie lipsit de oxigen sau aer. S-a propus folosirea de clorură de fosfor sau pentoxid de fosfor, care formează cu fierul, respectiv aluminiul (ca atare sau sub formă de săruri) complecși. În același scop s-a propus adăugarea de piridină și derivați ai piridinei [2], hexametilentetramină, amide acide (în special N, N-disubstituite) [3], trifluorură de bor și derivați [4], arilfosfine [5] etc.

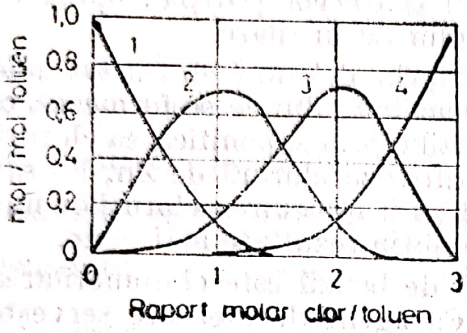


Fig. 9.2. Repartiția produșilor substituiți la clorurarea toluenului în prezența luminii :
1 — toluen ; *2* — clorură de benzil ; *3* — clorură de benziliden ; *4* — feniltriclormetan.

Prin clorurarea toluenului nu se obține numai derivatul monosubstituit, ci și ceilalți derivați. Repartiția produșilor substituiți la clorurare în prezența luminii este arătată în figura 9.2, unde în ordonată este concentrația molară a compușilor, iar în abscisă — raportul molar clor/toluen [6]. S-a dovedit că clorurarea este practic independentă de temperatură, lungimea de undă a luminii, debitul de clor și tipul catalizatorului (în prezența luminii, peroxizilor, triclorurii de fosfor etc.) [7], [8]. Contrar practicii generale că clorurarea în catenă are loc în prezența luminii sau la temperaturi ridicate în absența oxigenului sau aerului, există date precum că clorurarea toluenului se poate efectua și la întuneric, la temperaturi de 50—90°C în prezență de 1—3% triclorură de fosfor și adăugînd la clor 1—5% vol. aer [9].

În afară de clor, ca agent de clorurare a toluenului în catenă poate servi clorura de sulfuril (SO_2Cl_2) dacă reacția are loc în prezență de peroxizi [10]. Se utilizează în acest caz un raport molar SO_2Cl_2/toluen de 1/2 și se obține clorură de benzil cu randament de 80%. Ca agent de clorurare se poate folosi și pentaclorură de fosfor (PCl_5). Acești agenți nu se folosesc industrial din cauza prețului mai ridicat față de cel al clorului.

9.3.2. Procedee de fabricare

Industrial, clorura de benzil se produce prin clorurarea directă a toluenului în fierbere. Reacția este catalizată de lumină. Pentru a obține clorură de benzil cu randamente mari și cantități mici de clorură de benziliden, clorurarea trebuie oprită la conversii mai mari de 30—40% ale toluenului. Un dezavantaj al acestui procedeu este distilarea unor cantități mari de toluen la separarea produsului de reacție. Pentru confecționarea echipamentelor se utilizează : sticlă, email, ceramică, plumb, argint sau tantal. În general se folosește aparatură din sticlă.

Scanned with OKEN Scanner

Fabricarea clorurii de benzil se poate face continuu, în fază gazoasă într-o coloană cu umplutură, prevăzută cu blaz de distilare. Toluenul proaspăt şi recirculat se introduce în treimea superioară, iar clorul în treimea inferioară prin intermediul unui distribuitor cu duze. Temperatura în zona de clorurare se menţine 125°C. În aceste condiţii clorura de benzil este lichidă. iar toluenul în fază de vapori. Clorura de benzil curge în blazul de distlare unde toluenul prezent este vaporizat şi reintră în zona de clorurare. Pe vîrful coloanei iese un amestec de acid clorhidric şi vapori de toluen, care după condensare este recirculat în coloană odată cu toluenul proaspăt. Produsul din baza coloanei are compoziţia : 0,9% toluen, 93,6% clorură de benzil şi 5,5% rezidiu de distilare.

Clorură de benzil se poate produce şi prin descompunerea cu acid clorhidric, la temperatură sub 100°C, a dibenzileterului ce se formează ca produs secundar la fabricarea alcoolului benzilic prin saponificarea clorurii de benzil cu alcalii. Drept catalizator se utilizează clorură de Zn, Fe sau Sb. Conversia este de 60—70%. Se pare că prin înlocuirea clorurilor metalice cu piridină sau derivaţi ai acesteia se obţin rezultate mai bune.

Un alt procedeu de fabricare a clorurii de benzil este clorometilarea benzenului în prezenţă de clorură de Zn. Ca agent de metilare serveşte formaldehidă, metilat sau diclormetileter.

$$C_6H_6 + CH_2O + HCl \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + H_2O \qquad (9.7)$$

Se obţin randamente în clorură de benzil de 70%. Clorura de Zn poate fi regenerată. Pentru a evita descompunerea clorurii de benzil trebuie utilizat echipament nemetalic. Acest procedeu porneşte însă de la o materie primă mai scumpă decît toluenul.

9.3.3. Clorură de benziliden. Feniltriclormetan

Pentru producerea, în special, a clorurii de benziliden se utilizează un raport clor/toluen mai mare. Instalaţia reprezintă o cascadă de reactoare căptuşite cu Ag sau Pb, prin care amestecul de reacţie curge dintr-unul în altul. Clorul este distribuit în fiecare din reactoare. Temperatura se menţine la 80—110°C prin răcire în manta. Reactoarele sînt echipate cu ţevi de quarţ în care sînt introduse lămpi cu mercur. Acidul clorhidric şi clorul nereacţionat ies pe la partea superioară a fiecărui reactor şi se separă de produsul antrenat, care se recirculă ca reflux. O compoziţie tipică a amestecului de reacţie este : 31% clorură de benzil, 63% clorură de benziliden, 4% feniltriclormetan şi 1,9% rezidiu.

Producerea feniltriclormetanului se poate face discontinuu sau continuu. În procedeul continuu se utilizează o coloană cu umplutură. În partea superioară a coloanei se dozează toluen, iar în bază se introduce, în contracurent cu toluenul, cantitatea necesară de clor. Feniltriclormetanul

Scanned with OKEN Scanner

format se extrage continuu din baza coloanei printr-un sifon. Acidul clorhidric format iese la vîrful coloanei și este absorbit în apă. În acest fel, feniltriclormetanul proaspăt, produs în baza coloanei, este în contact cu întreaga cantitate de clor la temperatura de 200—205°C, ceea ce este în avantajul randamentului.

9.3.4. Caracteristici fizice. Utilizări

Clorura de benzil este un lichid incolor, cu miros înțepător, care în contact cu aerul umed fumegă. Principalele caracteristici sînt:

Temperatura de fierbere [°C] = 179,4

Temperatura de solidificare [°C] = −39,2

Densitate:

[°C]:	4	10	15	20	25	30
[g/cm³]:	1.1135	1,1081	1,1043	1,1002	1,0967	1,0870

Indice de refracție, n_D^{20} = 1,5391

Viscozitate:

[°C]:	15	25	30
[m Pas]:	1,5	1,289	1,165

Tensiune superficială la 20°C, mN/m = 37,8

Presiune de vapori:

[°C]:	0	22	60,8	90,7	118	134	179,4
[m bar]:	0,25	1,3	13,3	53,3	148	267	1013

Căldura specifică la 25°C [J/mol, °C] = 182

Căldura de vaporizare [kJ/mol] = 364,6

Conductivitate specifică [S/cm] = $1{,}5 \cdot 10^{-8}$

Clorura de benzil este ușor solubilă în alcool, eter, cloroform, tetraclorură de carbon. Solubilitatea în apă este la 30°C 0,46 g/l. Formează azeotropi, cu punct de fierbere mai scăzut, cu benzaldehidă, acid cloracetic, etilglicol [11].

Cîteva din caracteristicile [11] clorurii de benziliden și feniltriclormetanului:

	Clorura de benzil	Feniltriclormetan
Temperatura de fierbere [°C]	205,2	220,7
Temperatura de solidificare [°C]	−16	−4,8

Scanned with OKEN Scanner

Densitate la 20°C [g/cm³]	1,2536	1,3723
Indice de refracţie, n_D^{20}	1,5502	1,5581

Alte caracteristici, vezi [11].

Clorura de benzil se utilizează în cea mai mare parte (70—80%) pentru fabricarea alcoolului benzilic. Se mai foloseşte la producerea benzilaminei, benzilfenolului, benzilbenzoatului (utilizat în parfumuri). Prin reacţia cu disulfură de sodiu se obţine disulfură de benzil un oxidant pentru uleiuri. Clorura de benzil este intermediar în fabricarea unor dezinfectanţi, bactericide, insecticide. Serveşte pentru fabricarea unor coloranţi din clasa trifenilmetanului, a unor agenţi de înmuiere ca butilbenzilftalat. În industria farmaceutică se foloseşte pentru producerea acidului fenilacetic (prin intermediul cianurii de benzil) care se utilizează în fabricarea penicilinei.

Clorura de benziliden se foloseşte aproape exclusiv pentru fabricarea benzaldehidei. Se mai utilizează la fabricarea acidului cinamic şi clorurii de benzoil prin reacţia dintre clorură de benziliden şi acid benzoic.

Feniltriclormetanul se poate utiliza la fabricarea acidului benzoic, dar procedeul de oxidare a toluenului este mai economic. Se foloseşte la fabricarea coloranţilor. În producerea de malachit verde a fost înlocuit de benzaldehida.

9.3.5. Specificaţia produselor. Depozitare. Pericole

Clorura de benzil comercială are o puritate de 99%. Ca impurităţi conţine *o*- şi *p*-clortoluen şi clorură de benziliden. Conţinului de HCl liber este sub 0,5 g/l. Concentraţia clorurii de benzil se determină cromatografic. Intervalul de distilare este, de asemenea, un indiciu privind puritatea produsului. El trebuie să fie de maxim 0,8°C. Pentru determinarea HCl liber se foloseşte titrarea directă cu NaOH sau titrarea potenţiometrică.

Clorura de benziliden nu se comercializează, de regulă fiind utilizată direct la fabricarea benzaldehidei. Are o puritate de 99%, impurităţile fiind clorura de benzil, feniltriclormetan şi clorura de benzoil. Conţinutul de HCl este sub 0,05%. Feniltriclormetanul brut, aşa cum se utilizează în mod curent, conţine 0,2% clorură de benzil, 0,2% clorură de benzoil, $< 0{,}5\%$ derivaţi cloruraţi în nucleu (*2*-clortoluen, *4*-clortoluen, *2, 4*-diclortoluen şi *2, 6*-diclortoluen).

Depozitarea clorurii de benzil trebuie făcută în lipsa umidităţii. Prin hidroliză se generează HCl, care poate conduce la creşterea presiunii. Trebuie evitat contactul cu sărurile metalelor, rugină, praf, întrucît acestea pot iniţia reacţii *Friedel—Crafts* care generează, de asemenea, HCl. Rugina poate apare chiar din materialul din care sînt confecţionate rezervoarele. De aceea, clorura de benzil se stabilizează prin adăugarea de 2—5% vol. soluţie apoasă de hidroxid sau carbonat de sodiu, a cărei densitate se alege astfel încît să formeze o suspensie stabilă cu clorura de benzil. Această soluţie prezintă însă desavantajul că produsul nu mai poate fi utilizat în reacţii ce se desfăşoară în mediu anhidru sau numai după îndepărtarea stabilizatorului şi uscare. Pentru a evita acest neajuns, s-au propus stabilizatori neapoşi ca: N, N'-dimetilbenzilamină sau N, N'-di-

Scanned with OKEN Scanner

etilbenzilamină [12], bipiridil, *4, 4'*-bipiridil sau chinolină [13], amine secundare sau terţiare, fosfine ca trifenilfosfină sau tributilfosfină [14], lactame ca ε-caprolactamă, *w*-laurinlactamă, *2*-pirolidonă [15] şi N,N'-dietiltiouree. Aceşti stabilizatori se introduc în cantităţi de ordinul ppm.

Rezervoarele de depozitare trebuie confecţionate din materiale anticorozive ca : sticlă, email, oţel plumbuit sau căptuşeli de cărămidă antiacidă. Pentru transport se folosesc butoaie din tablă cu sac de polietilenă etanş, containere din polietilenă necolorată sau colorată cu grafit. Aceasta este deosebit de important, întrucît un colorant ca de exemplu oxid roşu de fier conduce la descompunerea clorurii de benzil. Se mai utilizează containere din poliesteri armaţi cu fibre de sticlă. La transportul în cisterne, acestea vor fi plumbuite omogen sau confecţionate din nichel pur. Clorura de benziliden şi feniltriclormetanul se transportă în butoaie necombustibile lăcuite, vase plumbuite sau din oţel inoxidabil.

Clorura de benzil, de benziliden şi feniltriclormetanul sînt substanţe inflamabile. Temperatura de inflamare este 60°C, 93°C şi respectiv 108°C. Temperatura de autoinflamare este 585°C, 525°C şi respectiv 420°C. Vaporii acestor substanţe formează cu aerul amestecuri explozive în limitele 1,1—14,0%, 1,1—11% şi 2,1—4,5%. La utilizarea lor se folosesc mănuşi şi ochelari de protecţie.

Clorura de benzil atacă mucoasele ca şi gazul lacrimogen bromura de benzil. O concentraţie de 16 ppm poate fi suportată de om timp de max. 1 minut, iar concentraţii de 10 ppm produc lăcrimări puternice. Experimentări cu cîini au arătat că concentraţii de 200 ppm sînt periculoase pentru căile respiratorii, iar concentraţii de 370 ppm şi o expunere de 8 ore a provocat moartea. O expunere de 2 ore la 1000 ppm a provocat la pisici o iritare puternică a căilor respiratorii, iar concentraţii mai mari au produs moartea. Limita maximă admisă de 1 ppm este probabil prea mare. Prin menţinerea unei concentraţii de max. 0,1 ppm nu s-a observat nici o iritare a ochilor.

Clorura de benziliden după unele cercetări este mai puţin iritantă pentru mucoase, dar este un narcotic mai puternic. O expunere de 6—7 ore/zi la concentraţii de 300 ppm la cîini au provocat moartea după 3 săptămîni. Feniltriclormetanul ar avea o acţiune iritantă mai pronunţată, dar este mai puţin narcotic [16].

9.3.6. Derivaţi ai clorurii de benzil şi benziliden

Alcool benzilic, $C_6H_5CH_2OH$, se produce prin saponificarea clorurii de benzil. Alte metode de obţinere sînt oxidarea parţială a toluenului, saponificarea esterului alcoolului benzilic, reducerea acidului benzoic sau a benzaldehidei. La oxidarea cu aer în fază lichidă a toluenului, la temperatură de 170—220°C şi presiune de 10—15 bar, fără catalizator se formează în special benzilhidroperoxid, care se descompune termic la 180—200°C formîndu-se pe lîngă benzaldehidă şi alcool benzilic. Este folosit ca solvent, în industria lacurilor şi cernelurilor. Dizolvă eteri ai celulozei, mastic, alchidali, polivinilacetat etc. În industria textilă se utilizează ca auxiliar, precum şi pentru conservare şi desinfecţie. Se mai

Scanned with OKEN Scanner

folosește în industria medicamentelor ca antiseptic și anestezic pentru alifii și soluții. Întrucît formează azeotropi, se folosește la distilarea extractivă a *m*- și *p*-crezolului. O mare parte din alcoolul benzilic se esterifică cu acizi alifatici sau aromatici în vederea folosirii în industria de săpunuri, parfumuri, detergenți.

Benzaldehida, C_6H_5CHO, se produce pe 2 căi: prin saponificarea clorurii de benziliden și prin oxidarea directă a toluenului. Saponificarea clorurii de benziliden are loc în soluție apoasă, alcalină sau alcoolică. Drept catalizator se folosește clorură ferică, dar se pot utiliza și amine, amide, imide. Se obțin randamente ridicate în benzaldehidă. Este procedeul cel mai frecvent utilizat. Oxidarea toluenului se poate face în fază gazoasă sau în fază lichidă. În primul caz se lucrează la 550°C în prezență de fosfopentoxid de Mo cu timp de staționare $< 0{,}1$ s. Se formează concomitent și acid benzoic. Oxidarea în fază lichidă are loc fără catalizator la temperatura de 170—220°C și circa 10—15 bar. Se formează benzilhidroperoxid care poate fi stabilizat prin adăugare de pirofosfat de sodiu sau fluorură de sodiu 0,1%. Acesta este apoi descompus la 60—180°C în prezența unui catalizator (de exemplu săruri de V, Mn, W) în benzaldehidă și alcool benzilic. Benzaldehida brută se purifică prin distilare. Se folosește ca materie primă pentru fabricarea coloranților, produselor farmaceutice, parfumurilor, săpunurilor. Prin reacția dintre benzaldehidă și derivații anilinei se obțin coloranți de trifenilmetan. Astfel, cu N, N'-dietilamină se obține verde malachit, care se utilizează la colorarea hîrtiei. Prin reacția cu amoniac se obține benzilamină un produs intermediar pentru coloranți. Benzaldehida este intermediar pentru producerea unor produse farmaceutice ca: acid fenilaminoacetic, benzoină, benzaldoximă, 2-fenilbenzimidazol, efedrină, cloramfenicol etc. Se mai folosește în fotografie, pentru protecția plantelor, ca agent contra coroziunii și solvent pentru rășini poliesterice.

BIBLIOGRAFIE

1. Vaughan, W. E., Rust, F. F. — In: J. Org. Chem. 5, 1949, p. 449.
2. * * * — DAS nr. 2 139 779 (1971), Hoechst.
3. * * * — DOS nr. 2 303 115 (1973), Mitsubishi.
4. * * * — Brevet Japonia, nr. 28 788/65 (1964), Asahi Denka.
5. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 363 013 (1965), Velsicol.
6. Borello, E., Pepori, D. — In: Anal. Chim. (Roma), 45, 1955, p. 449.
7. Haring, H. G., Knol, H. W. — In: Chem. Proc. Eng., 8, 1965, p. 38.
8. Ratchiffe, J. S. — In: Brit. Chem. Eng., 11, 1966, p. 1535.
9. Durkes, H. P. — DOS nr. 1 643 922 (1968).
10. Kharash, M. S., Brown, H. C. — In: J. Amer. Chem. Soc., 61, 1939, p. 2142.
11. Ullmann — "*Encyclopadie der technischen Chemie*" vol. 8 Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. p. 521.
12. * * * — Brevet Japonia nr. 2 173/66 (1964), Kureha.
13. * * * — DOS nr. 2 105 254 (1971), ICI.
14. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 535 391 (1966) Velsicol Chemie.
15. * * * — DOS nr. 2 206 300 (1972), Bayer.
16. Lehmann, H. B. — "*The Halogenated Hydrocarbons. Toxicity and Potential Dangers*," Public Health Service, Washington, 1955.

Scanned with OKEN Scanner

10. DERIVAȚII XILENILOR

Dintre derivații xilenilor cel mai mare interes industrial îl prezintă produșii de oxidare — acizii ftalici — folosiți în special ca plastifianți și pentru fabricarea rășinilor alchidice și a poliesterilor. Dintre acizi, acidul ftalic, respectiv anhidrida ftalică și acidul tereftalic sau esterul dimetilic al acestuia sînt de importanță deosebită și vor fi tratați pe larg în prezentul capitol.

Acidul isoftalic a fost utilizat la început în locul anhidridei ftalice. Cea mai importantă utilizare a acidului isoftalic este în producerea de rășini poliesterice nesaturate. Aceste rășini se fabrică din propilenglicol, acid isoftalic și un acid nesaturat, de obicei acid fumaric sau anhidridă ftalică. Poliesterul poate reacționa cu un monomer vinilic ca : stiren, metacrilat de metil, dialilftalat pentru a forma o structură termorigidă. Acești poliesteri se utilizează pentru caroserii de automobile, ambarcațiuni etc. O altă aplicare a acidului isoftalic este fabricarea rășinilor alchidice care-și găsesc utilizarea la cerneluri de tipar, acoperiri industriale etc. Cantități mici de acid isoftalic se folosesc și pentru fabricarea plastifianților octil, dioctil și diizooctilisoftalați.

În ceea ce privește fabricarea acidului isoftalic, se folosesc aceleași procedee ca și pentru fabricarea acidului tereftalic pornind însă de la *m*-xilen. Se fabrică în special în S.U.A.

10.1. ANHIDRIDA FTALICĂ

A fost descoperită în 1936 prin oxidarea *1, 2, 3, 4*-tetraclornaftalinei cu acid azotic și denumită impropriu acid naftalenic. Abea în 1869 *Ci Grabe* a arătat structura acidului benzendicarboxilic. La sfîrșitul secolului 19 utilizarea anhidridei ftalice ca intermediar în fabricarea coloranților a determinat o creștere rapidă a producției. În 1896 a fost produsă la scară industrială de B.A.S.F. prin oxidarea naftalinei cu acid sulfuric în prezența sărurilor de mercur. Abea în 1918 *E. Wohl* în Germania și concomitent *H. D. Gibbs* împreună cu *Conover* în S.U.A. au elaborat procesul de oxidare în fază vapori a naftalinei pe catalizator de oxid de vanadiu. În 1944 *Sherwin Williams* a pus în funcțiune o instalație de oxi-

Scanned with OKEN Scanner

dare a naftalinei în strat fluidizat. În 1946 *Chevron* a folosit pentru prima oară *o*-xilenul în locul naftalinei.

Acidul ftalic, ca atare, nu și-a găsit o aplicare industrială. Sub formă de anhidridă el a cunoscut o mare dezvoltare în decursul celor aproape 100 ani de la prima sa utilizare industrială.

10.1.1. Materii prime

Naftalina obținută din gudroanele de la distilarea cărbunilor a constituit multă vreme singura materie primă pentru fabricarea anhidridei ftalice. Pînă în anul 1960, practic întreaga producție de anhidridă ftalică s-a bazat pe oxidarea naftalinei. Abea după această dată *o*-xilenul a început să înlocuiască treptat naftalina ca materie primă. În anul 1965 30% din anhidrida ftalică s-a produs din *o*-xilen. Aceasta s-a datorat în primul rînd faptului că naftalina, fiind legată de producția de cocs, nu a putut urmări cererea mereu crescîndă de anhidridă ftalică. Pe de altă parte, *o*-xilenul a devenit disponibil în rafinării ca urmare a producerii unor cantități sporite de aromate prin reformare catalitică. Separarea *o*-xilenului din amestecul de xileni nu este o operație foarte dificilă și era oricum necesară pentru recuperarea *p*-xilenului al cărui consum pentru fabricarea DMT-ului a cunoscut, de asemenea, o continuă creștere. Numai prin oxidarea *o*-xilenului se obține anhidridă ftalică. Toate celelalte hidrocarburi C_8 aromatice sau parafinice sînt oxidate total la CO_2 în condițiile reacției. Naftalina nu și-a pierdut însă definitiv locul ca materie primă pentru fabricarea anhidridei ftalice. În țările mari producătoare de cocs, naftalina, care rezultă din gudroanele de distilare, va continua și în viitor să joace un rol important în fabricarea anhidridei ftalice.

În căutarea unor noi surse de materii prime pentru producerea anhidridei ftalice s-a sugerat utilizarea metilnaftalinei, care este prezentă, alături de naftalina, în gudroanele de la distilarea cărbunilor. Folosirea ei nu a condus însă la rezultatele scontate datorită, pe de o parte randamentelor scăzute, iar pe de altă parte problemelor legate de preluarea căldurii de reacție mai mari, ca urmare a oxidării grupelor metil din catena laterală [1]. În timp ce la oxidarea naftalinei randamentele minime sînt de 75%, la oxidarea în fază vapori a metilnaftalinei se obțin randamente de numai 30—40%.

Tot în scopul lărgirii bazei de materii prime, mai ales în S.U.A. s-a folosit naftalina produsă din petrol (așa zisă „petronaftalină") prin hidrodesalchilarea naftalinelor substituite din reformate grele din motorinele de cracare catalitică sau din uleiul combustibil de piroliză. Această sursă este însă limitată.

Folosirea *o*-xilenului ca materie primă pentru anhidridă ftalică a căpătat o mare desvoltare în S.U.A. ca urmare a grevei generale a oțelarilor din 1959, cînd consumul de cocs metalurgic s-a diminuat mult. El a fost folosit în locul naftalinei în instalațiile existente, în ciuda unor randamente mai scăzute. Față de naftalină, *o*-xilenul prezintă avantajul unui consum teoretic mai scăzut (1,395 kg AF/kg *o*-xilen, față de 1,157 kg AF/kg naftalină). Pe de altă parte, la oxidarea naftalinei căldura de re-

Scanned with OKEN Scanner

acție reprezintă 427 kcal/mol alimentare, față de numai 307 kcal/mol în cazul *o*-xilenului. Aceasta simplifică în mare măsură problemele legate de preluarea căldurii de reacție în scopul menținerii temperaturii optime.

Randamentele reale ce se obțin în cazul naftalinei sînt însă mai mari decît în cazul *o*-xilenului. Astfel, la oxidarea naftalinei în strat fix s-au realizat curent randamente de 82% față de cel teoretic, în timp ce la oxidarea *o*-xilenului randamentul este de 73%. Prin utilizarea stratului fluidizat, randamentele au putut fi crescute pînă la 86% utilizînd naftalină din gudroane desulfurate sau naftalină din petrol. La folosirea *o*-xilenului în strat fluidizat, randamentele nu au putut fi crescute în ciuda tuturor eforturilor. Utilizarea *o*-xilenului în locul naftalinei a fost accelerată și de elaborarea de către *B.A.S.F.* a unui catalizator de formă sferică care a condus la creșterea randamentului în strat fix la 76—78% [2]. La oxidarea în fază lichidă a *o*-xilenului se pot obține randamente de pînă la 96% din cel teoretic.

10.1.2. Catalizatori de oxidare

Pentru oxidarea naftalinei, atît în strat fix cît și în strat fluidizat se folosește un catalizator conținînd 20—30% sulfat de potasiu, respectiv pirosulfat și 10—20% pentoxid de vanadiu pe Kieselgel ca suport. Utilizarea unui catalizator sub formă de strat subțire pe un suport inert, ca în cazul oxidării *o*-xilenului nu a condus la o îmbunătățire a randamentului. El a permis însă o alimentare mai bogată în naftalină. Diferența dintre cele 2 procedee constă în faptul că, în cazul catalizatorului în strat fix, sulfatul și vanadiul pot fi preparați din soluții apoase, în timp ce în stratul fluidizat catalizatorul — pirosulfat conținînd V_2O_5 dizolvat — trebuie să fie absorbit în Kieselgel în stare topită.

Pentru oxidarea *o*-xilenului, catalizatorul elaborat de *B.A.S.F.* constă dintr-un suport inert de formă sferică cu diametrul de 6—9 mm, pe care se depune un strat de 0,02—1 mm grosime de substanță activă formată din 85—99% bioxid de titan și 1—15% pentoxid de vanadiu [3]. Rezultate bune s-au obținut prin adăugarea de dioxihidrat de Ti la învelișul catalitic în raport de 1/1 pînă la 1/4 raportat la bioxid de titan [4].

Creșterea încărcării de *o*-xilen în alimentare pînă la 60 g/Nm³ de aer s-a putut realiza cu catalizatori de formă sferică, la care, înainte de depunerea masei active din bioxid de titan și pentoxid de vanadiu, se depune un strat de borosilicat [5]. S-au folosit și catalizatori pe suport poros [6]. Prin adăugarea unor oxizi de pămînturi rare s-a putut mări randamentul și puritatea produsului [7]. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu catalizator de pentoxid de vanadiu și oxid de litiu în care raportul V^{4+}/V^{5+} este de 0,1—0,5 [8].

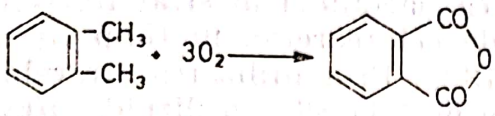
În ultima vreme s-au elaborat catalizatori avînd suportul inert în formă de inel și nu de sferă. În acest fel, s-au putut realiza încărcări mai mari ale catalizatorului [9], iar pierderea de presiune în strat este mai mică, ceea ce conduce la scăderea presiunii aerului comprimat.

La oxidarea *o*-xilenului în fază lichidă se folosesc diferiți acizi ca solvenți și combinații de săruri drept catalizator, mai uzuale fiind acid acetic și un amestec de bromuri de Co, Mn, Mg sau Ba [10].

Scanned with OKEN Scanner

10.1.3. Produse secundare. Mecanism de reacție

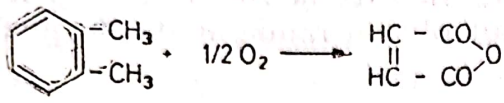
Oxidarea *p*-xilenului la anhidridă ftalică are loc conform reacției :



$\Delta H = -307$ kcal/mol (10.1)

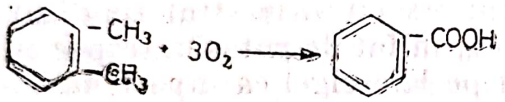
Au loc următoarele reacții secundare :

— formarea anhidridei maleice :



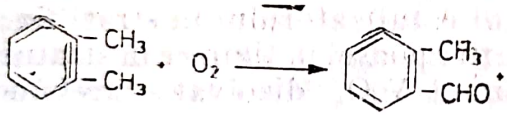
$\Delta H = -760$ kcal/mol. (10.2)

— formarea acidului benzoic :



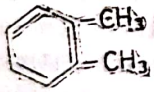
$\Delta H = -322$ kcal/mol (10.3)

— formarea toluilaldehidei :



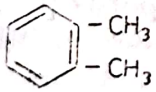
$\Delta H = -154$ kcal/mol (10.4)

— oxidarea totală la bioxid de carbon :



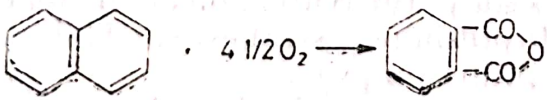
$+ 10\ 1/2\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 5\ H_2O\ \Delta H = -1094$ kcal/mol (10.5)

— oxidarea la oxid de carbon :



$+ 6\ 1/2\ O_2 \rightarrow 8\ CO + 5\ H_2O\ \Delta H = -512$ kcal/mol (10.6)

— oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică are loc după reacția :

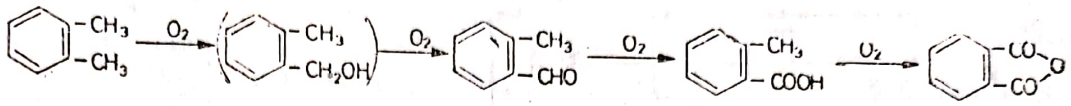


$\Delta H = -427$ kcal/mol (10.7)

Ca și în cazul *o*-xilenului au loc reacții secundare ce conduc la CO, CO_2 și apă, precum și la formarea anhidridei maleice.

Scanned with OKEN Scanner

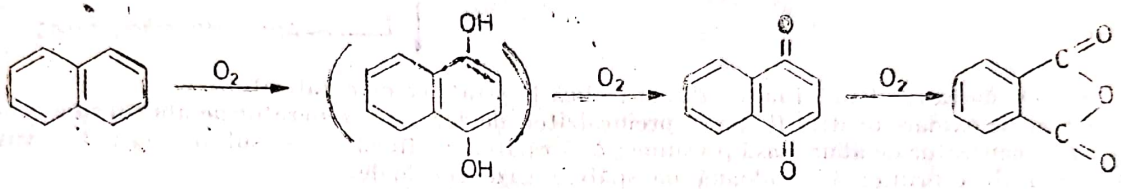
În ceea ce privește mecanismul reacției de oxidare a *o*-xilenului acesta ar fi următorul [8], [11], [12] :



(10.8)

În produsele secundare nu a fost găsit alcoolul liber ; totuși probabil ca el să existe ca fază intermediară în procesul de oxidare [13].

Formarea anhidridei ftalice din naftalină ar avea loc parțial prin intermediul naftachinonei conform următorului mecanism [14] :



(10.9)

Existența naftahidrochinonei — faza preliminară în procesul de oxidare ar fi după unii cercetători îndoielnică [15].

Formarea anhidridei maleice poate avea loc numai prin atacul asupra inelului benzenic, la care o grupă —CH=CH— rămîne intactă [16].

În timp ce la oxidarea *o*-xilenului această reacție ar trebui să fie de importanță mai redusă, avînd în vedere stabilitatea inelului benzenic, în cazul naftalinei oxidarea inelelor, mai puțin aromatice decît inelul benzenic, trebuie să aibă loc cu precădere. Diferența între cele două procese constă în următoarele. În timp ce, la oxidarea naftalinei folosind Kieselgel ca suport al centrilor activi ai catalizatorului, migrarea oxigenului, ca agent de oxidare, se face greu din rețeaua suportului, în cazul oxidării *o*-xilenului cu bioxid de titan pe suport inert se poate ușor imagina o migrare a ionilor de oxigen din rețea [17].

10.1.4. Procedee de fabricare

Procedeele pentru fabricarea anhidridei ftalice pot fi împărțite în trei mari categorii : procedee în strat fix, în strat fluidizat și în fază lichidă. Împărțirea după materia primă utilizată este parțial valabilă, întrucît în aceeași instalație se pot oxida atît *o*-xilenul cît și naftalina prin schimbarea catalizatorului, eventual cu un anumit rabat privind randamentul.

a) Oxidarea în strat fix. În acest procedeu oxidarea se face în fază gazoasă în reactoare cu țevi umplute cu catalizator. Au fost elaborate o serie de tehnologii printre care : *Hayden* [18], [19], *Rhone—Poulenc*, *B.A.S.F.* [20], *Alusuisse* (Italia) [21]. Tehnologia *Heyden* poate fi aplicată atît în cazul *o*-xilenului, cît și a naftalinei. O schemă tipică a acestui procedeu este arătată în figura 10.1.

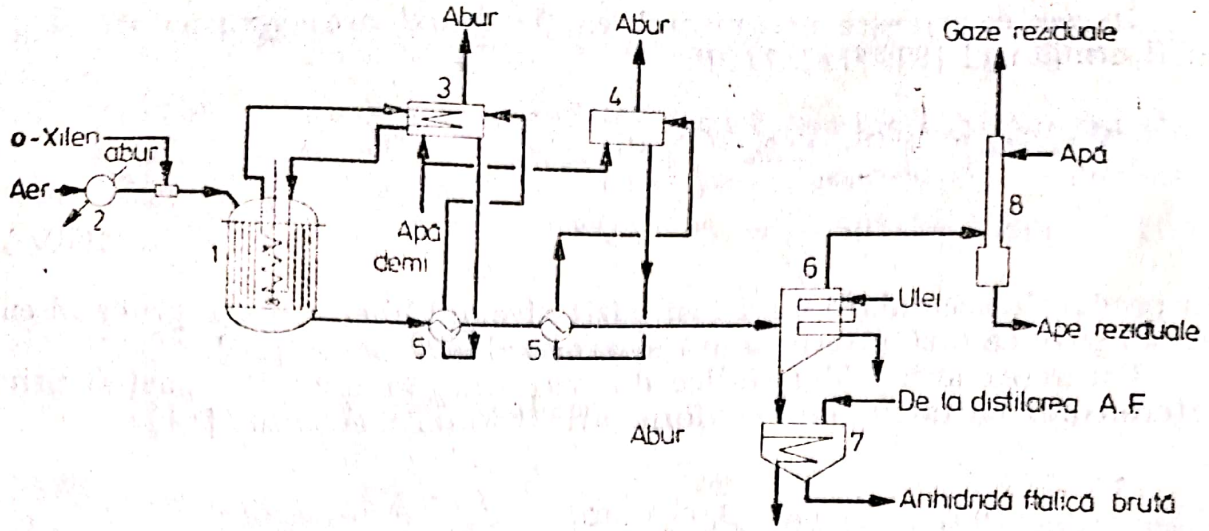


Fig. 10.1. Oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică în strat fix de catalizator:
1 — reactor de oxidare în strat fix; *2* — preîncălzitor de aer; *3* — generator de abur medie presiune; *4* — generator de abur joasă presiune; *5* — răcitoare efluent; *6* — sublimator; *7* — vas anhidridă ftalică brută; *8* — coloană de spălare gaze reziduale.

Aerul, filtrat în prealabil, comprimat cu o suflantă la 0,5—0,6 at, cît reprezintă pierderea de presiune în sistem, este încălzit la temperatura de 140—160°C, iar naftalina sau *o*-xilenul este injectat cu o pompă dozatoare. Reacția are loc în țevile cu catalizator la temperatura de 380—400°C, căldura de reacție fiind preluată de amestecul de săruri topite, care circulă de-a lungul țevilor de jos în sus cu ajutorul unei pompe de circulație. În acest fel, se menține un gradient de temperatură constant în țevi. Căldura preluată de baia de săruri topite servește pentru generarea aburului de 25—30 at într-o serpentină imersată în baia de săruri, formată dintr-un amestec de azotat de potasiu și azotit de sodiu, avînd punctul de topire 141°C în stare proaspătă. Aburul, supraîncălzit la circa 300°C generat în reactor, este condensat pe partea primară a unui schimbător de căldură, în timp ce pe partea secundară se generează abur saturat de 15—20 at.

Efluentul de la reactor este răcit de la 380°C la 160—170°C într-unul sau mai multe răcitoare, cu generare de abur de 5—10 at, înainte de a intra în sublimatoare cu țevi cu aripioare unde anhidrida ftalică trece direct din fază de vapori în fază solidă. Există mai multe sublimatoare, astfel încît ea este topită periodic de pe suprafața țevilor și colectată într-un vas. Răcirea sublimatoarelor și respectiv încălzirea lor în timpul topirii anhidridei ftalice se face cu un purtător de căldură, de obicei cu ulei cald și răcit. Gazele reziduale, ce mai conțin ceva anhidridă ftalică și aproape întreaga cantitate de anhidridă maleică formată, sînt spălate într-o coloană cu apă, după care sînt evacuate în atmosferă. Anhidrida ftalică topită brută se purifică prin distilare în vid. Se obțin la 100 kg naftalină 95—96 kg anhidridă ftalică, iar la 100 kg *o*-xilen 105—110 kg anhidridă ftalică.

Există un procedeu de oxidare în fază vapori în strat fix de catalizator la temperatură ridicată, elaborat de *Monsanto*, *Chevron*, *Scientific Design*, *Pechiney*, *Ruhroil* [22]. Temperatura de lucru este de 400—475°C. Preluarea căldurii de reacție se face, de obicei, prin evaporarea mercurului. Randamentele obținute sînt mai mici decît în procedeul la temperaturi

mai scăzute și reprezintă maximum 72% față de cel teoretic, în cazul *o*-xilenului. Cantitatea de produse secundare, și în special anhidridă maleică, este mai mare [23]. La oxidarea naftalinei randamentul reprezintă 65% față de cel teoretic. După acest procedeu s-a fabricat ~ 60% din producția de anhidridă ftalică în S.U.A. între anii 1965—1970.

b) Oxidarea în strat fluidizat. Acest procedeu este aplicat în cazul oxidării naftalinei și a fost elaborat de *Badger* [24], *American Cyanamid*, *Foster—Wheeler* [23]. Prin injectarea de oxigen în strat se poate mări concentrația naftalinei în amestecul de alimentare. O schemă a procedeului este dată în figura 10.2.

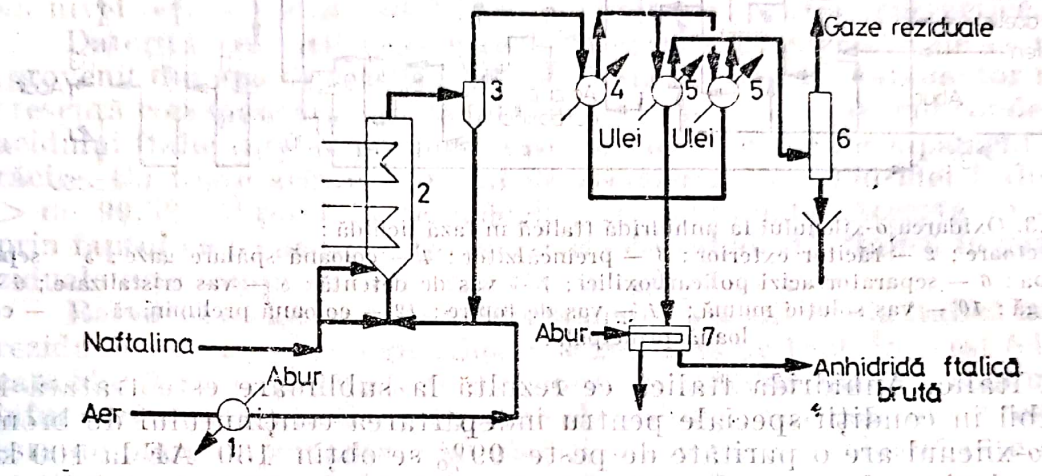


Fig. 10.2. Oxidarea naftalinei în strat fluidizat:
1 — preîncălzitor aer; *2* — reactor de oxidare; *3* — ciclon; *4* — separator de lichid; *5* — sublimator; *6* — coloană spălare gaze reziduale; *7* — vas anhidridă ftalică brută.

Naftalina topită este introdusă direct deasupra grătarului de distribuție a aerului de oxidare, evaporîndu-se imediat. Ca urmare a unei amestecări intense, în stratul fluidizat se poate menține o temperatură constantă între 345 și 365°C. Căldura de reacție este preluată de apa ce circulă în serpentinele de răcire introduse în stratul de catalizator, generîndu-se abur. Praful de catalizator este reținut în cicloane și filtre ceramice speciale și reîntors în reactor. Există mai multe filtre în funcțiune, din care pe rînd unul este suflat cu aer pentru a fi curățat de praful de catalizator. Prin răcirea efluentului se poate obține pînă la 60% anhidridă ftalică în stare lichidă. Restul este recuperat în sublimatoare. Gazele sînt spălate într-o coloană, în timp ce produsul brut este încălzit, în prezență de chimicale, pentru a transforma acidul ftalic în anhidridă ftalică, după care este purificat prin distilare în vid. Randamentul în acest procedeu reprezintă 97 kg AF pură la 100 kg naftalină. Dacă naftalina se purifică de compușii cu sulf se obțin randamente de 100 kg AF/100 kg naftalină. Purificarea de compuși cu sulf se poate face prin hidrofinare după un procedeu *Koppers*. Circa 50% din producția de anhidridă ftalică în S.U.A. se produce pe baza acestui procedeu. În Europa el reprezintă numai 20%.

c) Oxidarea în fază lichidă. Acest procedeu utilizează un solvent cum este acidul acetic și un sistem catalitic bromură de metale grele. Temperatura de lucru este de 150—250°C. Un asemenea procedeu a fost aplicat de *Amoco* pentru oxidarea unui amestec de xileni, rezultînd nu amestec de

acid ftalic, isoftalic și tereftalic, care este separat apoi în componenți [25]. *Progil* a realizat oxidarea *o*-xilenului în fază lichidă [26]. Schema unei asemenea instalații este arătată în figura 10.3.

Amestecul de acid acetic, *o*-xilen și catalizator intră într-o serie de reactoare în cascadă, în fiecare reactor introducîndu-se aer. Reactoarele sînt cu agitare. Apa de reacție este eliminată din sistem în primul reactor prin distilare azeotropă cu *o*-xilen. Din efluentul de la reactor se separă

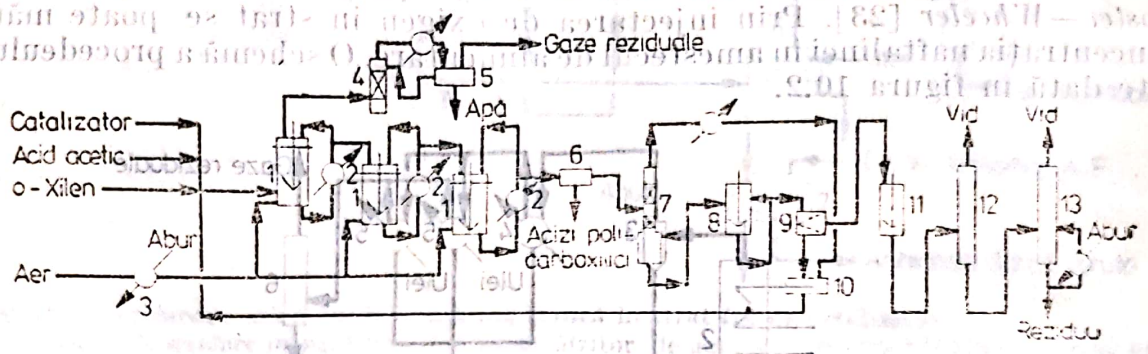


Fig. 10.3. Oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică în fază lichidă :
1 — reactoare ; *2* — răcitor exterior ; *3* — preîncălzitor ; *4* — coloană spălare gaze ; *5* — separator apă ; *6* — separator acizi policarboxilici ; *7* — vas de detentă ; *8* — vas cristalizare ; *9* — centrifugă ; *10* — vas soluție mumă ; *11* — vas de topire ; *12* — coloană preliminară ; *13* — coloană principală.

acidul ftalic. Anhidrida ftalică ce rezultă la sublimare este tratată în prealabil în condiții speciale pentru îndepărtarea conținutului de brom. Dacă *o*-xilenul are o puritate de peste 99% se obțin 130 AF la 100 kg *o*-xilen, deci randamente de 88% față de cel teoretic. Procedeul inițial a fost desvoltat de *Hüls* [27] și de *Standard Oil*.

10.1.5. Privire critică asupra procedeelor

Tehnologiile de oxidare în strat fix nu diferă esențial ca schemă. Diferențele se referă la tipul catalizatorului, gradul de încărcare cu *o*-xilen a fluxului de aer de oxidare, modul de răcire a efluentului și de tratare a gazelor reziduale.

Catalizatorul diferă în special prin forma suportului (sferic sau inel), compoziția masei active și grosimea stratului depus. Ca urmare a unor catalizatori mai evoluați, s-a putut mări concentrația de *o*-xilen în amestecul de alimentare cu creșterea corespunzătoare a randamentului.

Încărcarea cu catalizator a aerului de oxidare este un parametru de mare importanță întrucît el determină productivitatea reactorului și economicitatea procesului. Inițial concentrația hidrocarburii în amestecul de alimentare nu a depășit 40 g/Nm³ aer, situîndu-se sub limita inferioară de aprindere a amestecului aer/hidrocarbură. În tehnologia nouă propusă de *Heyden* concentrația *o*-xilenului este de 80 g/Nm³ aer, iar în tehnologia *Alusuisse* (Italia) încărcarea cu *o*-xilen a fost crescută la 134 g/Nm³ aer, ceea ce corespunde unui raport gravimetric aer/*o*-xilen de 9,5/1 în loc de 20/1, ca în procedeul *B.A.S.F.* [28]. Aceasta s-a putut realiza prin elaborarea unui nou tip de catalizator, permițînd creșterea productivității reactorului cu 40%. Ca urmare a scăderii raportului aer/*o*-xilen crește concentrația anhidridei ftalice în efluentul gazos, ceea ce permite recuperarea a

circa 50% din anhidridă ftalică în fază lichidă într-un răcitor în amonte de sublimatoare. În acest fel se reduce suprafața de transfer termic a sublimatoarelor cu peste 50%. De asemenea, la aceeași capacitate a instalației, scade cantitatea de aer, respectiv costurile de comprimare și investițiile pentru suflantă.

Reducerea raportului aer/*o*-xilen, la aceeași selectivitate a catalizatorului și temperatură de intrare-ieșire din reactor, conduce la o scădere a cantității de căldură sensibilă ce se transferă în aval de reactor, cu mărirea corespunzătoare a căldurii transmise în interiorul reactorului sărurilor topite. Aceasta permite recuperarea unei cantități mai mari de căldură la un nivel termic ridicat, deci la îmbunătățirea balanței energetice.

Datorită creșterii concentrației aburului în efluentul de la reactor (provenit din apa de reacție), temperatura la ieșire din sublimator trebuie crescută corespunzător (de la 60°C la 70°C) pentru a preveni condensarea acidului ftalic care ar produce coroziuni pe suprafața echipamentului de răcire. Cu toate acestea, gradul de recuperare a anhidridei ftalice este > de 99,5% obținut în tehnologiile convenționale. Aceasta se explică prin faptul că o concentrație mai mare de anhidridă ftalică în gazele reziduale este compensată de cantitatea redusă de gaze.

Raportul molar dintre anhidrida maleică și anhidrida ftalică în gazele reziduale este în tehnologia Alusuisse 20,8 față de 18,9. În acest fel, riscul ca acidul ftalic să precipite în interiorul coloanei de spălare, conducînd la înfundări ale elementelor interioare ale acesteia, este mai mic. Acest lucru este de mare importanță, mai ales cînd soluția din coloană este trimisă pentru recuperarea anhidridei maleice sub formă de acid maleic (vezi cap. 8.6.).

Tot ca urmare a raportului scăzut aer/*o*-xilen, concentrația oxigenului în efluentul de la reactor este de circa 7,5% vol., situîndu-se sub punctul de inflamabilitate al amestecului în condițiile normale de lucru. Aceasta este important din punct de vedere al securității procesului. În schimb concentrația *o*-xilenului în fluxul de aer de oxidare se situează deasupra limitei inferioare de aprindere, ceea ce mărește pericolul în zona din amonte de reactor. În scopul asigurării securității instalației și personalului, echipamentele trebuie dimensionate pentru presiunea maximă ce se poate desvolta în cazul unei explozii, să fie prevăzute cu discuri de explozie și alte măsuri, astfel încît o creștere bruscă de presiune să nu fie periculoasă. O aprindere în stratul de catalizator este exclusă, întrucît la temperatura ridicată din țevi, cea mai mare parte din hidrocarbură a reacționat, iar pe de altă parte, temperatura de autoaprindere a anhidridei ftalice este de 580°C, deci mult deasupra temperaturii de operare. În plus, stratul de catalizator joacă rol de umplutură ce disipează energia desvoltată în timpul exploziei.

Creșterea concentrației *o*-xilenului în amestecul de alimentare ar conduce la o creștere a cantității de abur recuperat cu 2,5% și a energiei totale cu 4%. În tabelul 10.1 se prezintă consumurile de utilități pe tona de anhidridă ftalică pură pentru tehnologia *Alusuisse* în comparație cu tehnologiile *B.A.S.F.* și *Heyden* în care încărcarea cu *o*-xilen este considerată 65 g/Nm^3 aer.

Se observă că se pot acoperi complet nevoile energetice ale instalației, cu o livrare de abur de 15 at în rețea în cantitate de 4,31 t/t AF pură.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10.1. **Consumuri comparative de utilităţi pe tona de anhidridă ftalică**

Tehnologia	*B.A.S.F.-Heyden*	*Alusuisse*
Abur 15 at [t]	(4,21)	(4,31)
Apă demineralizată [m³]	5,084	4,875
Apă de răcire [m³]	71	—
Energie electrică [kWh]	144	—
Combustibil [mil.kcal]	0,44	—
Echivalent combustibil [mil. kcal]	(2,246)	(3,081)

NOTA: Cifrele în paranteze sînt cantităţi produse

Reducerea consumului de energie electrică din exterior se datoreşte acţionării suflantei de aer cu o turbină cu abur. Restul de energie electrică necesar instalaţiei se asigură tot prin destinderea aburului de înaltă presiune într-o turbină cu contra presiune în mai multe trepte ce acţionează generatorul electric [29].

Investiţiile necesare unei instalaţii de 40 000 t/an folosind o concentraţie de *o*-xilen în alimentare de 134 g/Nm³ aer sînt cu — 16% mai scăzute, ca urmare a dimensiunilor mai mici a reactorului, sublimatoarelor şi suflantei de aer. În tabelul 10.2 se prezintă calculaţia preţului anhidridei ftalice pentru două alternative de încărcare cu *o*-xilen. Se observă în cazul încărcării de 134 g/Nm³ aer o scădere a preţului de livrare cu circa 8,5%, care se datoreşte în proporţie de 40% exportului mărit de abur şi de 60% — investiţiei mai mici.

Tabelul 10.2. **Costuri comparative la fabricarea anhidrid ftalice**

Elemente de preţ de cost	Încărcare cu *o*-xilen [g/Nm³ aer]	
	65	134
Materii prime	70,0	70,0
Produse secundare	(3,2)	(3,2)
Utilităţi	(8,2)	(11,6)
Catalizatori şi chimicale	0,8	0,6
Salarii personal de operare	1,8	1,8
Întreţinere (4% din investiţii)	2,8	2,4
Control fabricaţie (10% din salarii)	0,2	0,2
Total costuri directe:	64,2	60,2
Supravegherea instalaţiei (60% din salarii)	2,1	1,9
Taxe şi asigurări (1,5% din investiţii)	1,0	0,9
Depreciere (10% din investiţii)	7,9	6,6
Dobîndă la capital	1,9	1,8
Total costuri uzină:	77,1	71,4
Costuri de vînzare (5% din vînzări)	5,2	5,2
Cost de producţie:	82,3	76,6
Amortizări (25% din investiţii)	17,7	14,9
Preţ livrare:	100,0	91,5

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul în strat fluidizat prezintă avantajul că se poate menține o temperatură constantă în stratul de catalizator, ceea ce conduce la reducerea reacțiilor secundare și la creșterea randamentului. Utilizarea *o*-xilenului ca materie primă nu a dat însă rezultate satisfăcătoare privind randamentul, cantitatea de produse secundare fiind excesiv de mare. Un dezavantaj al procedeului este că apar pierderi de catalizator, care trebuie înlocuit [30]. În schimb capacitatea reactorului este practic nelimitată, în timp ce la procedeul în strat fix ea nu poate depăși 5 000 t/an anhidridă ftalică.

Procedeul în fază omogenă lichidă are un avantaj considerabil față de procedeul în fază gazoasă privind randamentul în anhidridă ftalică. Se operează la temperaturi mai scăzute, astfel încît pierderile de *o*-xilen prin ardere la CO_2 sînt mici. Reducerea reacțiilor de ardere se reflectă în căldura de reacție mult mai scăzută.

În ceea ce privește tratarea gazelor reziduale există mai multe alternative. Gazele după sublimator conțin cantități mari de acizi organici, în special anhidridă maleică și trebuie purificate. Se poate face o ardere termică sau catalitică (ca în tehnologia *Rhâne—Poulenc*) sau o spălare cu apă în circuit închis. Arderea termică reclamă temperaturi ridicate (de peste 800°C), ceea ce înseamnă consum de energie. O parte din necesarul de combustibil se poate acoperi folosind „fruntile" și reziduul de la distilarea anhidridei ftalice brute. În arderea catalitică există pericolul aprinderii repetate, astfel încît această metodă nu a fost utilizată frecvent, deși există procedee elaborate de *Kawag*, *Du Pont*, *Rhône—Progil* [31]. Cel mai des se utilizează spălarea cu apă a gazelor, soluția îmbogățindu-se în acizi. Cu tehnici speciale se poate atinge o concentrație de 30%. În acest caz, anhidrida maleică, ce rezultă ca produs secundar, poate fi recuperată din soluția apoasă [32]. La instalațiile de capacitate mică prelucrarea acestor soluții apoase concentrate de anhidridă maelică sau acid fumaric nu este rentabilă din cauza investițiilor mari. Întreg echipamentul trebuie confecționat din oțeluri antiacide. În aceste cazuri gazele se încinerează în general.

Pentru recuperarea anhidridei ftalice din efluentul de la reacție s-a propus și spălarea efluentului cu apă în locul camerelor de sublimare de dimensiuni mari. Eliminarea apei este însă o operație dificilă și crează probleme privind tratarea apelor reziduale.

10.1.6. Variabilele procesului

Temperatura de reacție și încărcarea cu *o*-xilen sau naftalină a fluxului de aer reprezintă variabilele principale ale procesului, ce determină selectivitatea și randamentul în anhidridă ftalică, precum și productivitatea reactorului. Presiunea nu influențează selectivitatea și randamentul în anhidridă ftalică, dar o pierdere mare de presiune în reactor conduce la necesitatea comprimării aerului de oxidare la presiuni mai ridicate cu cheltuieli corespunzătoare. Alte variabile cum sînt temperatura de răcire a efluentului înainte de sublimare sau temperatura gazelor reziduale la ieșire din sublimator sînt variabile ce determină în special buna funcționare a instalației.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de reacție este o variabilă importantă. Ea se situează la procedeele în strat fix între 380—400°C. La temperaturi mai ridicate reacțiile de oxidare avansată devin semnificative, crescînd cantitatea de anhidridă maleică și produse de ardere. La temperaturi mai coborîte în schimb se obține mai multă toluilaldehidă — etapă intermediară în procesul de oxidare.

Există totuși procedee care operează la temperaturi de 400—475°C. Timpul de staționare, în acest caz, este mult mai scăzut (0,4—0,6 s față de ceea ce mărește productivitatea reactorului. Cantitatea de produse secundare crește considerabil, randamentul fiind cu cîteva unități mai scăzut. În cazul oxidării în fază lichidă omogenă datorită temperaturii de reacție mult scăzute față de oxidarea în fază de vapori (200—250°C), practic nu se formează produse de oxidare avansată.

Încărcarea cu hidrocarburi a aerului de oxidare este o variabilă ce determină productivitatea reactorului și totodată economicitatea procesului. În primele procedee în fază gazoasă nu s-a depășit încărcarea de 40 g/Nm³ aer, situîndu-se sub limita inferioară de aprindere a amestecului hidrocarbură/aer. Ca urmare a utilizării unor catalizatori cu eficiență mărită, încărcarea a crescut treptat ajungînd la 134 g/Nm³ aer, deci în interiorul limitelor de aprindere, ceea ce a necesitat luarea de măsuri speciale.

Creșterea încărcării cu hidrocarburi în fluxul de alimentare conduce la creșterea concentrației anhidridei ftalice în efluentul de la reacție. Aceasta permite răcirea efluentului și respectiv condensarea unei părți din anhidrida ftalică fără a se atinge temperatura la care există pericolul sublimării anhidridei ftalice.

Temperatura de ieșire din sublimator trebuie astfel aleasă, încît să nu condenseze apa formînd acid ftalic, ce ar produce coroziune în interiorul sublimatorului. Ea se situează între 50 și 70°C în funcție de concentrația anhidridei ftalice în gazele reziduale, respectiv de încărcarea cu hidrocarburi a amestecului de alimentare. Cu cît încărcarea crește, temperatura trebuie ridicată, întrucît debitul de aer scade, iar concentrația anhidridei ftalice crește corespunzător.

10.1.7. Purificarea anhidridei ftalice brute

Înainte de distilare, în vederea obținerii unui produs de puritate, anhidrida ftalică brută este supusă unui tratament care poate fi termic sau dacă este necesar, se adaugă chimicale. Astfel dacă anhidrida ftalică provine din naftalină, se adaugă pentru descompunerea neftochinonei acid sulfuric [33], hidroxid de sodiu [34] sau amestec de acid sulfuric și acid boric [35]. În cazul anhidridei ftalice provenite din *o*-xilen în fază gazoasă, scopul tratamentului este eliminarea apei și a compușilor cu punct de fierbere scăzut, cum este anhidrida maleică și toluilaldehida precum și descompunerea ftalidei care influențează stabilitatea termică a produsului în timpul distilării. Se pot utiliza bisulfit de potasiu [36], acid boric [37] sau oxigen. S-a propus și utilizarea unui amestec de carbonat de sodiu și azotat de sodiu pentru stabilizare [38]. Pentru anhidrida ftalică provenită prin oxidare în fază lichidă cu bromură drept catalizator, se utilizează un tratament special pentru îndepărtarea acesteia. De cele mai multe ori, cînd anhidrida ftalică nu conține multe impurități, se uti-

Scanned with OKEN Scanner

lizează numai un tratament termic, care constă în încălzirea la 100—200°C. Se poate încălzi și la temperaturi mai mari de 284°C, cît reprezintă punctul de fierbere al anhidridei ftalice, dar în acest scop trebuie utilizate vase de presiune. Timpul de staționare este în acest caz mai scăzut [39]. În general, timpul de staționare este de 12 pînă la 24 ore.

Distilarea anhidridei ftalice a fost efectuată multă vreme discontinuu. Trecerea la distilarea continuă s-a putut face din momentul în care anhidrida brută obținută nu a mai conținut cantități mari de produse grele. În general se face întîi o îndepărtare a reziduului printr-o prevaporizare, după care este purificată în 2 coloane. Într-o altă alternativă (tehnologia *B.A.S.F.*) se renunță la prevaporizare [40]. Anhidrida ftalică brută se introduce într-o coloană unde pe vîrf distilă produșii cu punct de fierbere scăzut ca anhidrida maleică, acid benzoic. Produsul din baza coloanei

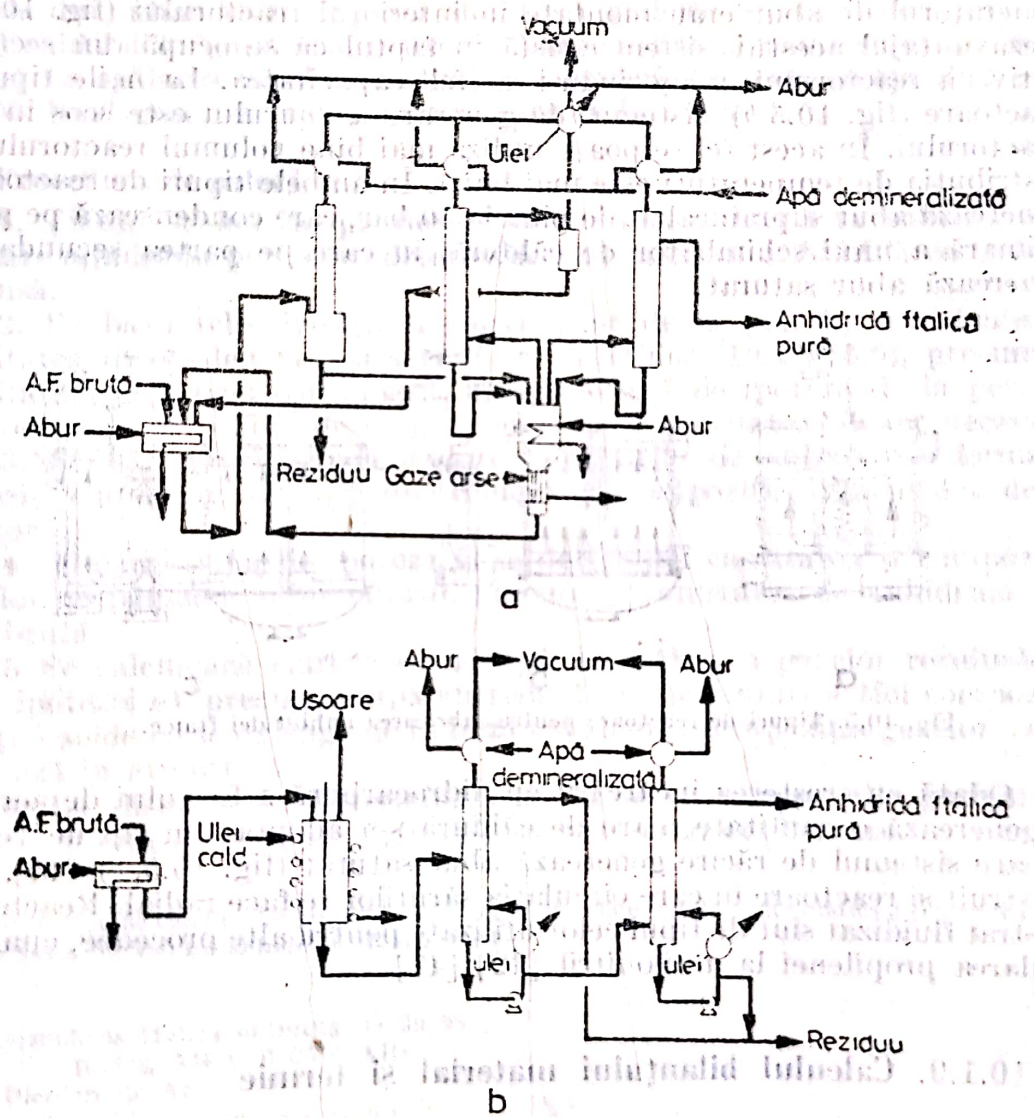


Fig. 10.4. Scheme de purificare a anhidridei ftalice:
a — tehnologia cu prevaporizator; *b* — tehnologia *B.A.S.F.*

intră în coloana a 2-a unde la vîrf se scoate anhidridă ftalică pură, iar baza se îmbogățește în reziduu. Pentru încălzirea refierbătoarelor se utilizează

Scanned with OKEN Scanner

ulei cald, iar circulația prin refierbător se face cu pompa. În figura 10.4 se prezintă comparativ cele 2 alternative. Alte variante cu 2 coloane de distilare utilizează refierbătoare cu circulație liberă [41]. În cazul anhidridei ftalice din naftalină se utilizează o schemă cu desublimare parțială la vîrful coloanei.

10.1.8. Tipuri de reactoare de oxidare

Pentru oxidarea în fază vapori în strat fix se utilizează reactoare de tip multitubular, în care catalizatorul este în țevi, iar în spațiul dintre țevi circulă săruri topite, care transmit căldură pentru generarea aburului. La primele reactoare construite, pompa de circulație a sărurilor topite și generatorul de abur erau montate în interiorul reactorului (fig. 10.5, a). Dezavantajul acestui sistem constă în faptul că se ocupă din secțiunea activă a reactorului, micșorîndu-i astfel capacitatea. La noile tipuri de reactoare (fig. 10.5 *b*) sistemul de generare a aburului este scos în afara reactorului. În acest fel se poate utiliza mai bine volumul reactorului, iar distribuția de temperaturi este mai bună. În ambele tipuri de reactoare se generează abur supraîncălzit de pînă la 50 bar, care condensează pe partea primară a unui schimbător de căldură, în care pe partea secundară se generează abur saturat.

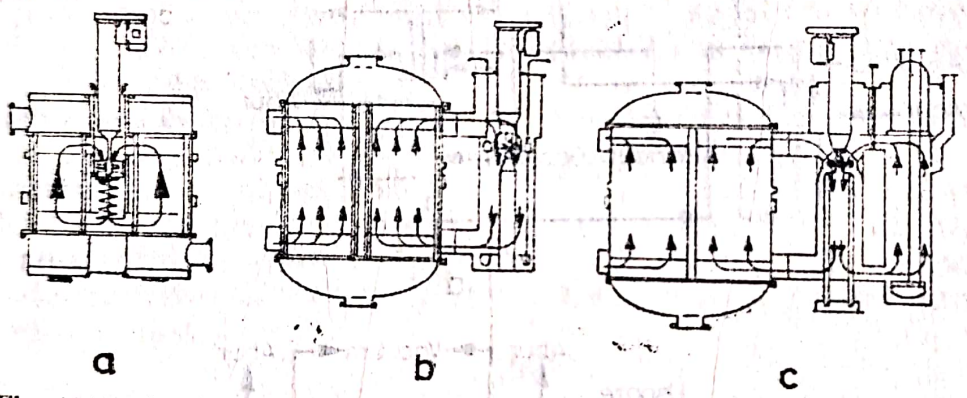


Fig. 10.5. Tipuri de reactoare pentru fabricarea anhidridei ftalice.

Odată cu creșterea încărcării cu hidrocarbură a fluxului de aer cînd se generează o cantitate mare de căldură s-a adoptat un tip de reactor în care sistemul de răcire generează abur saturat (fig. 10.5, *c*) [46]. S-au construit și reactoare în care circulația sărurilor se face radial. Reactoarele cu strat fluidizat sînt de tipul celor utilizate pentru alte procedee, cum ar fi oxidarea propilenei la acrilonitril [42] [47].

10.1.9. Calculul bilanțului material și termic

Prezentăm modul de calcul al bilanțului material și termic la oxidarea *o*-xilenului în fază de vapori pe catalizator de V_2O_5 în strat fix. Calculul poate fi ușor adaptat și pentru oxidarea naftalinei sau pentru utilizarea unui alt catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Premize de calcul

a) Pierderi de anhidridă ftalică se consideră 1% la sublimare, 0,6% în gaze reziduale, 1,5% în produse ușoare („frunți") și 0,8% în rezidiul de distilare;

b) Selectivitatea privind anhidrida ftalică se admite 69% [23]. Conversiile în produse secundare reprezintă: 6% anhidridă maleică, 0,25% acid benzoic, 0,01% toluilaldehidă, 5% ardere parțială la CO și 20% ardere totală la CO_2;

c) Se folosește un raport de oxigen de 5/1 față de cel stoichiometric;

d) Se injectează în amestecul de alimentare 0,5—1% SO_2 față de *o*-xilen, care se oxidează la SO_3;

e) Aerul de oxidare are o umiditate de 1%;

f) Pe baza datelor practice se admite că se antrenează cu gazele reziduale din sublimator 95% din anhidrida maleică formată, 80% din toluilaldehida și 30% din acid benzoic. Temperatura gazelor se admite 50°C;

g) La spălarea gazului rezidual se consideră un debit de apă de 8—10 kg/100 Nm^3 gaze, iar temperatura gazelor la ieșire 35°C.

Procedura de calcul

1. Ținînd seama de pierderile de anhidridă ftalică la sublimare și distilare admise la pct. a) se determină cantitatea de anhidridă ce trebuie produsă.

2. Pe baza selectivității și conversiilor de la pct. b) se calculează cantitatea de *o*-xilen necesară conform reacțiilor (10.1—10.6), precum și cantitatea de oxigen consumată. Ținînd seamă de ipoteza de la pct. c), se determină cantitatea de oxigen, precum și cantitatea de aer necesară.

3. Se determină stoichiometric cantitățile de subproduse formate, inclusiv cantitatea de apă din efluent și compoziția efluentului de la reactor.

4. Ținînd seama de ipoteza f) se determină cantitatea și compoziția gazelor ce părăsesc sublimatorul, precum și cantitatea de anhidridă ftalică brută.

5 Se calculează cantitatea de apă de spălare a gazelor reziduale în baza ipotezei g), precum și apa antrenată. Se determină astfel compoziția soluției acide ce se extrage de la baza coloanei și compoziția gazelor ce se purjează în atmosferă.

6. La distilare se determină cantitățile și compozițiile gazelor reziduale, produselor ușoare („*frunți*") și rezidiului de distilare.

Exemplu de calcul. Se prezintă un exemplu de calcul a bilanțului material și termic pentru o producție de 100 kg anhidridă ftalică pură.

	kg
Anhidrida ftalică obținută de 99,85% (0,1% AM și 0,05% AB)	= 100,0
Pierderi de AF:	
— la sublimare cu gaze reziduale (~ 1,1%)	= 1,1
— la distilare	
cu gaze reziduale (~ 0,6%)	= 0,6
cu produse ușoare („frunți") (~ 1,5%)	= 1,5
cu rezidiul de distilare (~ 0,8%)	= 1,8
Anhidrida ftalică ce trebuie produsă	104,0

Scanned with OKEN Scanner

I. Bilanț material

A. REACȚIE

a) *o*-Xilen

La o conversie totală a *o*-xilenului și o selectivitate față de AF de 69%, cantitatea de *o*-xilen consumată:

104 · 106/148 · 0,69 = 108 kg din care pentru:

	kg	%gr
— producerea anhidridei ftalice	74,40	68,88
— formarea anhidridei maleice (6% din *o*-xilen)	6,48	6,00
— formarea acidului benzoic (~ 0,25% din *o*-xilen)	0,26	0,24
— formarea toluilaldehidă (0,08% din *o*-xilen)	0,08	0,08
— ardere totală (~ 19,8% din *o*-xilen)	21,40	19,80
— oxidare la CO (~ 5% din *o*-xilen)	5,38	5,60
Total:	108,00	100,00

b) Oxigen

Cantitatea de oxigen consumată pentru:

	kg	Nm³
— producerea anhidridei ftalice (3 mol O_2 pe mol *o*-X) 74,4 · 3 · 32/106 =	67,39	
— producerea anhidridei maleice (7,5 mol. O_2 pe mol *o*-X) 6,48 · 7,5 · 32/106 =	14,68	
— producerea acidului benzoic (3 mol O_2 pe mol *o*-X) 0,26 · 32/106 =	0,24	
— producerea toluilaldehidei (1 mol O_2 pe mol *o*-X) 0,008 · 32/106 =	0,03	
— ardere totală (10,5 mol O_2 pe mol *o*-X) 21,4 · 10,5 · 32/106 =	67,84	
— oxidare la CO (6,5 mol O_2 pe mol *o*-X) 5,38 · 6,5 · 32/106 =	10,56	
— oxidarea SO_2 la SO_3 =	0,20	
Total	160,94	112,7

La un raport de 5/1 față de cantitatea stoichiometrică, cantitatea de oxigen necesară:

160,94 · 5,07 = 815,5 kg sau 570 Nm³

Cantitatea de aer necesară:

815,5/0,233 = 3 500 kg, respectiv 2 700 Nm³

Încărcarea de *o*-xilen în fluxul de aer reprezintă:

108/2 700 = 0,04 kg/Nm³, respectiv 40 gr/Nm³ aer

c) Bioxid de sulf

În amestecul de alimentare se injectează 0,7% sulf față de *o*-xilen respectiv 0,7 kg. Cea mai mare parte (85%) se oxidează la SO_3 consumînd 0,2 kg oxigen.

d) Anhidridă maleică (AM)

Cantitatea de AM produsă este 6,48 · 98/106 = 6,0 kg

e) Acid benzoic (AB)

Cantitatea de AB produsă este 0,26 · 122/106 = 0,3 kg

f) Toluilaldehidă (TA)

Cantitatea de TA produsă este: 0,08 · 120/106 = 0,1 kg

g) Bioxid de carbon

Rezultă CO_2 din reacția:

		kg
— de formare a AM	6,4 · 44/98 =	10,78
— de formare a AB	0,3 · 44/122 =	0,11
— de ardere la CO_2	21,4 · 8,44/106 =	71,06
Total:		81,95

Scanned with OKEN Scanner

h) Oxid de carbon

Rezultă din reacția de ardere parțială: $5{,}38 \cdot 88/106 = 11{,}36$ kg

i) Apă

		kg
— Se introduce cu aerul de oxidare cu umiditate de 1%	$3500 \cdot 0{,}01$	= 35,00
— Rezultă din reacția de:		
formare a AF	$74{,}40 \cdot 3 \cdot 18/106$	= 37,90
formare a AM	$6{,}48 \cdot 4 \cdot 18/106$	= 4,49
formare a AB	$0{,}26 \cdot 2 \cdot 18/106$	= 0,09
formare a TA	$0{,}08 \cdot 18/106$	= 0,02
ardere totală	$21{,}40 \cdot 5 \cdot 18/106$	= 18,17
ardere parțială	$5{,}38 \cdot 5 \cdot 18/106$	= 4,57
	Total	100,15

l) Bioxid de sulf, trioxid de sulf

Se consideră că ~ 85% din SO_2 se oxidează la SO_3. Cantitatea de SO_3 formată reprezintă: $0{,}7 \cdot 0{,}85 \cdot 80/64 = 0{,}75$ kg

n) Total

Gaze de la reacție

$$104\,(AF) + 6\,(AM) + 0{,}3\,(AB) + 0{,}1\,(TA) + 81{,}95\,(CO_2) + 11{,}36\,(CO) + 100{,}15\,(H_2O) + 0{,}1\,(SO_2) + 0{,}75\,(SO_3) + (3500 - 160{,}91)(N_2 + O_2) = 3643{,}80 \text{ kg}$$

B. SUBLIMARE

Se consideră că se antrenează cu gazele 95% din anhidrida maleică, 80% din toluilaldehidă și 30% acid benzoic. La temperatura de 50°C, gazele antrenează practic întreaga cantitate de apă prezentă sub formă de vapori și 50% din SO_3.

Compoziția gazelor ce părăsesc sublimatoarele

		kg	kmol
Oxigen	815,5 — 160 — 94	= 654,56	20,5
Oxid de carbon (vezi A/h)		= 11,36	0,4
Bioxid de carbon (vezi A/g)		= 81,95	1,9
Bioxid de sulf	$0{,}7 \cdot 15/100$	= 0,10	—
Trioxid de sulf	$0{,}75 \cdot 50/100$	= 0,38	—
Anhidridă ftalică (pierderi)		= 1,10	
Anhidridă maleică	$6 \cdot 95/100$	= 5,70	—
Acid benzoic	$0{,}3 \cdot 30/100$	= 0,10	—
Toluilaldehidă	$0{,}1 \cdot 80/100$	= 0,08	—
Apă (vezi A/i)		= 99,50	5,5
	Total	3539,33	124,2

Anhidrida ftalică brută conține:

		kg
Anhidridă ftalică	104,0 — 1,1	= 102,90
Anhidridă maleică	6,0 — 5,7	= 0,30
Acid benzoic	0,3 — 0,1	= 0,20
Toluilaldehidă	0,1 — 0,08	= 0,02
Trioxid de sulf	0,75 — 0,38	= 0,37
Apă	100,15 — 99,50	= 0,65
	Total	104,44

C. SPĂLARE GAZE

Cantitatea de apă pentru spălarea gazelor se consideră 8,27 kg/100 Nm^3 gaze:

$$8{,}27 \cdot (124{,}3 \cdot 22{,}4/100) = 230 \text{ kg}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se antrenează cu gazele la temperatura de 35°C

$(124,2 - 5,5).\ 0,065.\ 18/(1 - 0,065) = 150$ kg

unde: 0,065 — presiunea de vapori a apei la 35°C, ata

Cantitatea de apă rămasă:

	kg
99,5 + 230 — 150	= 179,50

Se dizolvă în apă rămasă conform solubilităților respective:

— anhidridă ftalică (0,45 kg/100 kg apă)	
0,45. 179,50/100	= 0,80
— anhidridă maleică (2,8 kg/100 kg apă)	
2,8. 179,50/100	= 5,02
— acid benzoic (0,04 kg/100 kg apă)	
0,04. 179,50/100	= 0,90
— toluilaldehidă (0,017 kg/100 kg apă)	
0,017. 179,50/100	= 0,03
— bioxid de sulf (0,017 kg/100 kg apă)	
0,017. 179,50/100	= 0,03
— trioxid de sulf (0,11 kg/100 kg apă)	
0,11. 179,50/100	= 0,20
— bioxid de carbon (16,7 kg/100 kg apă)	
16,7. 179,50/100	= 30,00
Total ape reziduale	= 215,66

Gaze ce se purjează în atmosferă:

		kg
Azot		= 2684,50
Oxigen		= 654,56
Oxid de carbon		= 11,36
Bioxid de carbon	81,95 — 30,00	= 51,95
Bioxid de sulf	0,1 — 0,03	= 0,07
Trioxid de sulf	0,38 — 0,20	= 0,18
Anhidridă ftalică	1,10 — 0,80	= 0,30
Anhidridă maleică	5,70 — 5,02	= 0,68
Acid benzoic	0,10 — 0,08	= 0,02
Toluilaldehidă	0,80 — 0,03	= 0,05
Apă		= 150,00
	Total	3553,67

D. DISTILARE ANHIDRIDA BRUTĂ

	kg
Intră anhidridă ftalică brută	104,44
Produse:	
— Anhidridă ftalică pură (99,85%)	100,00
— Gaze reziduale, din care	
anhidridă ftalică	0,60
anhidridă maleică (30% din cantitatea conținută)	0,10
acid nbenzoic (25% din cantitatea conținută)	0,05
trioxid de sulf (50% din cantitatea conținută)	0,18
apă (antrenată integral)	0,65
Total	1,58
— Fracțiuni ușoare („frunți") conținînd:	
anhidridă ftalică	1,50
anhidridă maleică (30% din cantitatea conținută)	0,10
acid benzoic (50% din cantitatea conținută)	0,10
toluilaldehidă	0,10
Total	1,80
— Rezidiu de distilare conținînd:	
anhidridă ftalică	0,80
produse de condensare (AM, AB, SO_3, TA)	0,26
Total	1,06

Scanned with OKEN Scanner

II. Bilanț termic

A. REACTOR OXIDARE

Funcționează în regim cuasiizoterm, căldura de reacție fiind preluată de săruri topite la 380°C pentru a genera abur de 30 at. Reactanții se încălzesc de la temperatura de 140°C până la temperatura de reacție.

Căldura intrată:

		kcal
— cu amestecul de reactanți la 140°C	3 346,80 · 0,25 · 140	= 127 540
— căldura reacției:		
de formare a anhidridei ftalice	744 00/106 · 310	= 217 580
de formare a anhidridei maleice	6 480/106 · 760	= 46 460
de formare a acidului benzoic	260/106 · 322	= 790
de formare a toluilaldehidei	80/106 · 103	= 80
de ardere la CO_2	21 400/106 · 1 094	= 220 860
de oxidare la CO	5 380/106 · 522	= 26 500
de oxidare a SO_2	600/ 68 · 380	= 3 350
	Total	= 643160

unde: 310, 760, 322, 103, 1094, 522, 380 — călduri de reacție, kcal/mol.

Căldura ieșită cu efluentul de la reacție la 380°C: 3643,80 · 0,24 · 380 = 332310

Căldura ce trebuie preluată: 643 160 — 332 310 = 310 850 kcal

Această cantitate de căldură se preia de baia de săruri topite care se află la temperatura de 370°C.

Căldura necesară producerii a 1 kg abur de 30 at supraîncălzit la temperatura de 300°C, avînd în vedere că condensatul intră la temperaturi de 225°C:

438,7 + (300 — 225) 0,56 = 480,7 kcal

unde: 438,7 — căldura de vaporizare a apei la 30 at., kcal/kg

Aburul produs este condensat pe partea primară a unui generator de abur, în timp ce pe partea secundară se generează abur de 18 at, apa de alimentare avînd 90°. Cantitatea de abur generată:

310 850/ (209 — 90) · 0,55 + 455,2 ~ 600 kg

unde: 455,2 — căldura de vaporizare a apei la 18 at., kcal/kg

B. RĂCIRE EFLUENT

Efluentul de la reacție se răcește în 2 schimbătoare de căldură consecutive, în primul la 215°C, cu generare de abur de 18 at, iar în al doilea la 160°C, cu generare de abur de 5 at.

Căldura cedată de gaze în primul schimbător:

3 643,8 · 0,245 · (380 — 215) = 147 300 kcal

Cantitatea de abur generată:

147 300/ (209 — 90) · 0,55 + 455,2 = 283 kg

Căldura cedată de gaze în schimbătorul al 2-lea

3 643,8 · 0,25 · (215—160) = 50 100 Kcal

Cantitatea de abur generată:

50 100/ (160 — 90) · 0,50 + 498,5 = 94 kg

C. SUBLIMARE, TOPIRE

Căldura preluată pentru răcirea gazelor de la 160°C la 50°C

3 643,8 · 0,255 (160 — 50) = 100 200 kcal

Căldura de sublimare 104,44 · 79,2 = 82 80 kcal

unde: 79,2 — căldura molară de sublimare

Căldura necesară răcirii sublimatorului (~ 40% din căldura totală) = 39 360 kcal

Total = 147 840 kcal

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de ulei de răcire, considerînd că uleiul se încălzește de la 40°C la 48°C

$$147.840/(48-40)\cdot 0{,}6 = 30\,800 \text{ kcal}$$

Admițînd că răcirea uleiului de la 48°C la 40°C se face cu aer care se încălzește de la 22°C la 32°C, cantitatea de aer necesară:

$$147.840./(32-22)\cdot 0{,}24 = 61\,600 \text{ kg, respectiv } 47\,750 \text{ Nm}^3$$

Cantitatea de căldură necesară pentru încălzirea anhidridei ftalice de la 50°C la 160°C și topirea ei

$$104{,}44/(160-50)\cdot 0{,}45 + 60/ = 11\,435$$

Căldura necesară încălzirii sublimatorului de la 50°C la 160°C = 39 360 *h*

Total 50 795

Admițînd că uleiul se încălzește de la 180°C la 200°C, cantitatea de ulei necesară:

$$50\,795/(200-180)\cdot 0{,}6 = 4\,230 \text{ kg}$$

Considerînd că încălzirea uleiului înapoi la 200°C se face cu abur de 18 at produs în instalație și destins la 16 at, cantitatea de abur necesară:

$$50795/455{,}2 = 112 \text{ kg}$$

10.1.10. Proprietăți fizice. Pericole. Toxicitate

Anhidrida ftalică pură se prezintă sub formă de cristale aciculare sau foițe monoclinice sau rombice. Principalele caracteristici fizice sînt:

Densitate la 40°C [g/l]	:	1,527
Densitatea vaporilor [kg/Nm³]	:	6,61
Temperatura de topire [°C]	:	131,2
Temperatura de fierbere [°C]	:	284,5
Căldura de topire [kJ/kg]	:	159
Căldura de ardere [kJ/kg]	:	22161

Densitatea lichidului:

[°C]:	135	160	200
[g/ml]:	1,208	1,181	1,141

Presiunea de vapori a lichidului:

[°C]:	135	160	200
[m/bar]:	9,3	27,3	107,3

Anhidrida ftalică este o substanță inflamabilă la 152°C. Temperatura de autoinflamare este de 580°C. Vaporii de anhidridă ftalică formează cu aerul amestecuri explozive în limitele 1,7—10,5% vol (100 g AF/m³ aer pînă la 650 g AF/m³ aer). Explozia prafului are loc începînd cu concentrații de 25 g AF/m³ aer. La explozia amestecului vapori — aer presiunea maximă a exploziei este de 2,7 bar la 122 g AF/m³ aer și 4 bar la 184 g/m³ aer.

Anhidrida ftalică atacă pielea și mucoasele, în special pielea umedă cînd anhidrida hidrolizează în acid ftalic. La persoanele ce lucrează la fabricarea anihidridei ftalice s-au constatat inflamări cronice ale ochilor, nasului și tractului respirator, precum și bronșite [43]. Prezența impurităților ca anhidridă maleică și naftochinonă în anhidrida tehnică ar putea să producă efecte suplimentare [44]. S-a constatat o legătură între anhidrida ftalică și astm alergic [45]. Concentrația maximă admisă în mediul de lucru este de 5 mg/m³ (valoarea MAK).

Scanned with OKEN Scanner

10.1.11. Specificația produsului. Depozitare. Utilizări

Anhidrida ftalică ce se obține în mod curent are următoarea compoziție:

Puritate [%]	99,8 — 99,9
Punct de solidificare [°C]	130,8 — 131,0
Acid ftalic [%]	0,01 — 0,1
Anhidridă maleică [%]	0,03 — 0,05
Acid benzoic [%]	0,02 — 0,03
Colorarea topiturii, APHA	5 — 15
Stabilitate termică (culoare după încălzire la 250°C 90 min.)	10 — 30

Anhidrida ftalică este un produs stabil. În stare topită poate fi depozitată timp îndelungat fără să-și modifice caracteristicile. În ultima vreme se recomandă depozitarea sub pernă de azot. Transportul anhidridei ftalice sub formă de solzi se utilizează în puține cazuri. Majoritatea consumatorilor preferă utilizarea sub formă topită. În acest fel se evită o operație de cristalizare și apoi topire.

Ca urmare a reactivității sale, anhidrida ftalică se utilizează în diferite ramuri ale industriei chimice. Cea mai importantă utilizare este însă fabricarea diesterilor cu alcooli alifatici (dibutilftalat, dioctilftalat) care se utilizează ca plastifianți pentru diferite mase plastice și rășini, în special pentru PVC, unde 90% din plastifianți sînt esteri ai acidului ftalic. Peste 60% din producția de anhidridă ftalică se folosește pentru fabricarea plastifianților. Membrii inferiori ai seriei de esteri, ca etil și butilftalat, se utilizează ca plastifianți pentru polimeri polari ca polivinilacetat și celuloză. Esterii metil și etil se mai folosesc împotriva insectelor. Esterii superiori ai seriei ca diizoctil și diizododecilftalat se utilizează ca plastifianți acolo unde sînt importante proprietățile polimerilor la temperaturi și volatilități scăzute.

O altă aplicare importantă a anhidridei ftalice este fabricarea rășinilor alchidice formate cu acizi polihidrici cum sînt glicerina, pentaeritrita sau glicoli. Aceste rășini se modifică de obicei prin înglobare de rășini naturale, uleiuri etc.

Anhidrida ftalică se utilizează la fabricarea rășinilor poliesterice nesaturate. Acestea se produc din anhidrida ftalică, glicoli și un acid sau anhidrida nesaturată, ca acid fumaric sau anhidridă maleică. Esterul poate reacționa cu monomeri vinilici ca stiren, sau metilmetacrilat pentru a forma structuri tridimensionale. Asemenea rășini se utilizează în construcții

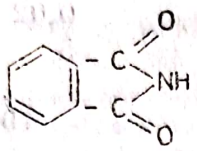
Anhidrida ftalică se mai utilizează pentru fabricarea diferitelor clase de coloranți și intermediari. Cei mai importanți sînt din clasa antrachinonei obținuți din anhidridă ftalică și benzen prin reacția *Friedel-Crafts*, din clasa xantenelor, a fluoresceinei și a ftalcianidelor, ultimii obținuți din ftalonitril și ftalimidă.

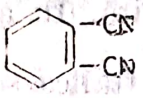
Prin reanjarea moleculei după *Henkel* se poate obține acid tereftalic. Se utilizează sarea de K a anhidridei ftalice. Asemenea procedeu se aplică în Japonia. Prin decarboxilare se poate obține acid benzoic. Se mai folosește pentru produse farmaceutice, în fabricarea fenolftalinei. În cantitate

Scanned with OKEN Scanner

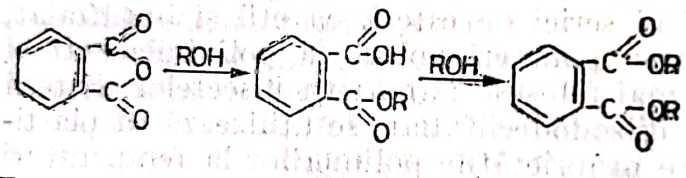
mare se mai foloseşte pentru fabricarea sărurilor metalice şi acide. Săruri de Na se utilizează în industria tananţilor, iar săruri acide de Cu şi Co — în vopsele, pentru a uşura uscarea acestora sau pentru introducerea acestor metale în sisteme unde ele au rol catalitic (oxidare, polimerizare).

10.1.12. Derivaţi ai anhidridei ftalice

Ftalimida  se obţine din anhidridă ftalică şi amoniac pe scară industrială. Se cunosc şi procedee din anhidridă ftalică şi uree sau prin amonoliză oxidativă a *o*-xilenului. Se utilizează ca materie primă pentru fabricarea acidului antranilic şi ca produs intermediar pentru protecţia plantelor şi lemnului şi a produselor farmaceutice (somnifere şi calmante ca ftalimidoglutarimidă).

0-Ftaldinitril  se obţine din anhidridă ftalică- *o*-xilen, acid ftalic sau din derivaţii anhidridei ftalice cu ftalamidă şi ftalimidă. Se utilizează pentru fabricarea pigmenţilor.

Esteri ai acidului ftalic se obţin prin esterificarea anhidridei ftalice cu alcooli :



Drept catalizatori se folosesc acizi ca H_2SO_4, acid α-naftalinsulfonic, sulfat acid de Na, acid clorhidric, schimbători de ioni. Pentru a deplasa reacţia spre dreapta este necesară eliminarea apei cît mai rapid din amestecul de reacţie. Cînd se obţine direct diesterul într-o singură treaptă, cum sînt majoritatea procedeelor curente, transformarea monoesterului în diester este determinată de viteză. Viteza de reacţie poate fi mărită prin creşterea temperaturii sau în prezenţă de catalizatori.

Se utilizează ca plastifianţi, în special pentru policlorură de vinil.

BIBLIOGRAFIE

1. * * — Brevet S.U.A. nr. 2 425 398 (1947). Sherwin Williams.
2. * * — In: Hydr. Proc. 2, 1974, p. 194
3. Friedrichson, W. — In : Chem. Ind. Tech., 41, 1969, p. 967—970.
4. * * * — DAS nr. 2 106 796 (1971), Wacker Chemie.
5. * * * — DOS nr. 2 142 838 (1971), Pechiney.
6. * * * — Brevet Anglia nr. 13 911 313 (1972), Nippon Shokubai.
7. Emig, G., Hofmann, H. — In : Chem. Ing. Tech., 47, 1975, p. 717, 888, 1012.
8. Wainwright, M. S., Hofmann, T. W. — In : Can. J. Chem. Eng., 55, 1977, p. 557.
9. * * * — DAS nr. 2542668 (1975), BASF.

Scanned with OKEN Scanner

10. * *.* — Brevet S.U.A. nr. 3 721 708 (1973), Hiils.
11. Fiebig, W. ș.a. — In : Chem. Tech. (Leipzig), 28, 1976, p. 673—676.
12. Wandkove, D., Blanchard, M. — In : J. Catal., 36, 1975, p. 6—10.
13. Hertwig, K., ș.a. — In : Chem. Techn. (Leipzig), 23, 1971, p. 584.
14. Calderbank, P. H., — In : Chem. Reac. Eng., 49, 1974, p. 646.
15. Carberry, J. J., White, O. — In : Ind. Eng. Chem., 61 (7), 1969, p. 27—35.
16. Bernardini, F., Ramacci, J. — In : Chim. Ind. (Milano), 48 (1), 1966, p. 9.
17. Grobowski, H., ș.a. — In : Reac. Kinet. Catal. Lett., 2, 1975, p. 81.
18. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 157.
19. * * * — In : Chem. Eng., 29 ian. 1979, p. 62—63.
20. * *.* — In : Hydr. Proc., 11, 1983, p. 124.
21. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 156.
22. Landau, R., Simon, R. V. — In : Chem. Ind., 13 ian. 1962, p. 70.
23. * * * — In : Eur. Chem. News, 8 iul. 1966, p. 34.
24. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1967, p. 215.
25. Landau, R. — In : Ind. Chem., 33, 1957, p. 615—617.
26. * * * — Brevet Franța nr. 998 922 (1963), Rhône—Poulenc.
27. List, F. — In : Erdoel Kohle Erdgas Petrochem., 22, 1969, p. 197—200.
28. Verde, L., Neri, A. — In : Hydr. Proc., 11, 1984, p. 83—85.
29. Dow, R. M., Miserlis, C. D. — In : Hydr. Proc., 4, 1977, p. 167.
30. Graham, J. J. — In : Eur. Chem. News, Large Plants Supplement, 30 sept. 1966, p. 27
31. Bernert, J. — In : Wasser Luft Betr., 9 (4), 1965 p. 11.
32. Wirth, F. — In : Hydr. Proc. 8, 1975, p. 107.
33. Ullmann — *"Encyclopaedie der technischen Chemie"*, vol. 13, Verlag Chemie, Weinheim, p. 718.
34. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 670 325 (1951), Am. Cyanamid.
35. * * * — Brevet S.U.A. nr. 2 850 440 (1955), Pittsburgh Coke Chem.
36. * * * — Brevet Japonia nr. 45 — 10 333 (1970), Japan Gas Chem.
37. * * * — DOS nr. 1948 374 (1970), Mitsui Toatsu.
38. * * — DOS nr. 2 452 171 (1976), Rhône — Poulenc.
39. * * * — Brevet S.U.A. nr. 3 655 521 (1972), Dr. A. Zieren.
40. * * * — DAS nr. 1 618 136 (1967), B.A.S.F.
41. * * * — DAS nr. 1 814 774 (1968), Dr. A Zieren.
42. Măcriș, V. — *"Ingineria derivaților etilenei și propilenei. Vol. 2 Derivații propilenei"*, Ed. Tehnică, 1987, p. 52.
43. Possner, W., Possner, C. — In : Plaste — Kautsch. 16, 1969, p. 185.
44. Henschler, D. — *"Gesundheitschädliche Arbeitsstoffe"*, 1971.
45. Gervais, P. ș.a. — In : Eur. J. Tox. Hyg. Envir., 5, 1972, p. 106.
46. * * * — DAS nr. 2 543 758 (1977), Deggendorfer Werft und Eisenbau.
47. * * * — Brevet Anglia nr. 1 191 140 (1972), Badger.

10.2. DIMETILTEREFTALAT. ACID TEREFTALIC

Dimetilter eftalatul și acidul tereftalic sînt inseparabil legați, ei servind aceluiași scop și anume fabricarea fibrelor poliesterice. Acidul tereftalic reprezintă de fapt un stadiu intermediar în producerea dimetiltereftalatului. Utilizarea lor pentru producerea polietilentereftalatului este cunoscută încă din 1930. Pe scară industrială însă s-a fabricat abea în 1949 de către *I.C.I.* în Anglia prin oxidarea *p*-xilenului cu acid azotic. Ulterior, în 1953 a fost fabricat în S.U.A. de către *Du Pont*.

10.2.1. Considerații cinetice. Mecanism. Catalizatori de oxidare

Reacția de oxidare a *p*-xilenului ca și a altor alchilaromate este puternic exotermă și realizabilă din punct de vedere termodinamic pe un

Scanned with OKEN Scanner

interval larg de temperatură, în care variația energiei libere are valori negative.

Viteza de oxidare a atomilor de C din catenele laterale este mai mare decît cea a atomilor de C din ciclul aromatic, ceea ce permite fabricarea acizilor aromatici, respectiv a acidului tereftalic în cazul oxidării *p*-xilenului. Viteza reacției de oxidare crește cu greutatea moleculară și cu numărul și lungimea catenelor alchilice fixate de nucleul aromatic. Astfel, xilenii se oxidează mai ușor decît toluenul. Hidrocarburile aromatice cu nuclee condensate se oxidează în condiții mai „blînde" de reacție decît hidrocarburile aromatice monociclice (de exemplu naftalina mai ușor decît benzenul).

Oxidarea *p*-xilenului se poate face, în afară de oxigen sau aer, cu agenți de oxidare (acid azotic, compuși cu sulf). Aerul este însă cel mai ieftin agent de oxidare, ceilalți agenți trebuie mai întîi produși tot cu ajutorul lui. Reacția are loc în fază lichidă. Aplicarea procedeelor de oxidare în fază gazoasă conduce la conversii mari în produse de ardere. Ea decurge după un mecanism radicalic în lanț, în care săruri solubile ale diferitelor metale, în special Co, Mn, Fe, Cu joacă rol de catalizator. Este o reacție de oxidare homolitică puțin elucidată, deși s-au făcut numeroase cercetări datorită complexității și numărului mare de cercetări paralele și stadii intermediare.

În general pentru reacțiile de oxidare necatalitică a hidrocarburilor se poate imagina următorul mecanism :

(1) $R{-}H + O_2 + H{-}R \rightarrow R^{\cdot} + H_2O_2 + {\cdot}R$ } inițiere

(2) $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$
(3) $ROO^{\cdot} + R{-}H \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$ } propagare

(4) $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + {\cdot}OH$
(5) $ROOH + ROOH \rightarrow ROO^{\cdot} + H_2O + RO^{\cdot}$ } ramificare

(6) $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R{-}R$
(7) $RO^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow ROR$
(8) $ROO^{\cdot} + ROO^{\cdot} \rightarrow ROOR + O_2$ } întrerupere

Reacția (1) decurge foarte încet. De aceea, reacțiile de oxidare homolitice trebuie accelerate prin adăugare de inițiatori sau prin iluminare cu lumină ultravioletă. Radicalii $R^{\cdot}$ formați reacționează foarte repede cu oxigenul dizolvat formînd radicali peroxidici $ROO^{\cdot}$ (Solubilitatea oxigenului în *p*-xilen este $8{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol/l la 100°C). Acești radicali peroxidici pot fi stabilizați prin diferite moduri. Reacția (3) este cea mai importantă. Printr-o reacție de transfer a hidrogenului se formează un alchilhidroperoxid și un nou radical ce continuă lanțul.

O asemenea reacție radicalică în lanț are o perioadă de inducție, care poate fi mult redusă prin adăugarea unor inițiatori, respectiv compuși ce se descompun în radicali liberi (ca de exemplu peroxizi). Astfel, inițierea reacției de oxidarea *p*-xilenului cu azoizobutiraldehidă [1] a permis scăderea temperaturii de oxidare cu oxigen sub presiune, în prezența naftenatului de Co și o mărire a conversiei. Alți inițiatori folosiți sînt acetaldehida, metil etil cetona, bromura de potasiu. Ca inhibitori ai reacției

acționează în special fenoli și amine aromatice care, datorită slabei legături O—H, respectiv N—H, cedează ușor atomul de H radicalului, întrerupînd astfel lanțul.

Reacția de oxidare radicalică în lanț este catalizată de acele metale care în mediul de oxidare pot exista în 2 forme stabile, ca de exemplu Co^{2+}/Co^{3+}, Mn^{2+}/Mn^{3+}, precum și Cu^{1+}/Cu^{2+} și Fe^{2+}/Fe^{3+}. Acțiunea catalitică a acestor metale, se datorește faptului că accelerează descompunerea hidroperoxidului format, prin scăderea energiei de activare a reacției de descompunere la mai puțin de jumătate:

Termic: $ROOH + ROOH \rightarrow ROO\cdot + H_2O + RO$ $E = 90 - 150$ kJ/mol

Catalitic cu metale:

$$\left.\begin{array}{l} (1)\ ROOH + Mn^{2+} \rightarrow RO\cdot + Mn^{3+} + OH^- \\ (2)\ ROOH + Mn^{3+} \rightarrow ROO\cdot + Mn^{2} + H^- \end{array}\right\} E_a = 40 - 50 \text{ kJ/mol}$$

$$2\ ROOH \xrightarrow{Mn^{2+}/Mn^{3+}} ROO\cdot + H_2O + RO\cdot$$

Viteza cu care decurg aceste reacții *Redox* depinde foarte mult de mediul de reacție. În medii polare, ca apa sau acid acetic, în care metalele se prezintă sub formă de complex ionic, reacțiile *Redox* pot avea loc, extrem de rapid, prin transfer de liganzi. În acest caz reacția (2) decurge mai rapid decît (1) pentru că Co și Mn prin oxidare în medii polare se prezintă predominant în starea CO^{2+} și Mn^{2+}. În medii nepolare, cum sînt hidrocarburile, metalele se prezintă sub formă de legături covalente, ceea ce face ca transferul de electroni să fie încet, dar totuși mai rapid decît la descompunerea termică. În acest caz reacția (1) decurge mult mai rapid decît (2), întrucît, în acest mediu, metalele se prezintă sub forma Co^{3+} și Mn^{3+}. În medii nepolare ele sînt reduse de aldehide conform reacției:

$$Mn^{3+}\ \ Mn^{2+} + \begin{matrix} O \\ \diagup\!\!\diagdown \\ H \end{matrix} \rightarrow R-C\cdot + R-C\cdot\!\!\diagup\!\!\diagdown + H^+ \qquad (10.10)$$

În aceste medii, concentrația, Co^{3+} și Mn^{3+} crește pînă cînd apar aldehidele ca etapă intermediară de oxidare. Nu se știe dacă hidroperoxidul formează mai întîi un complex cu metalul, întrucît, în comparație cu apa și acizii carboxilici, complecșii ce eventual s-ar forma cu hidroperoxidul trebuie să fie instabili. În mediu polar formarea complecșilor cu metale este favorizată. Așa se explică indfluența mare a componentelor polare, cum este acidul acetic, în mediile nepolare ca în cazul *p*-xilenului. Cum de regulă metalele se utilizează în concentrații mici, de 0,1 pînă la 50 ppm, chiar cantități relativ mici de compuși polari îndepărtează hidroperoxidul de pe metal și împiedică astfel descompunerea hidroperoxizilor. Numai în cazuri de excepție, cum ar fi oxidarea *p*-xilenului în acid tereftalic cu 1—2% gr. acetat de Co/Mn drept catalizator în acid acetic, cu bromură de K inițiator, cantități mici de apă favorizează oxidarea. Cantități mai mari de apă au și în acest caz o influență negativă atît asupra selectivității, cît și vitezei de reacție.

Compoziția și concentrația sistemelor catalitice trebuie stabilite pentru fiecare reacție în parte în mod empiric, întrucît structura în care

acționează complexele metalice în diferite medii și mecanismele de formare și de descompunere ale acestora sînt foarte puțin cunoscute. Concentrația sărurilor metalice este în general cuprinsă între 10^{-5} și 10^{-3} mol/l (corespunzînd la 0,1 pînă la 50 ppm raportat la metal). Numai în procedeul *Mid Century* se utilizează la oxidarea *p*-xilenului concentrații mult mai mari. Pe de altă parte este cunoscut că CO^{2+} și Mn^{2+} în concentrații mai mari de 10^{-3} mol/l pot lungi perioada de inducție a hidrocarburilor, întrucît ele captează cantități mici de radicali peroxidici și hidroperoxizi ce se formează la început. Adăugarea de Co^{3} sau Mn^{3} sau hidroperoxizi fac ca oxidarea să înceapă imediat. Concentrații prea mari de metale în timpul oxidării au ca efect formarea numai în concentrații foarte mici de radicali peroxidici și hidroperoxizi. Creșterea temperaturii poate compensa acest efect, dar în acest caz se micșorează selectivitatea.

Compușii metalici tind, în special în medii nepolare să formeze carbonați greu solubili. Sărurile acizilor carboxilici superiori (acid stearic, acizi naftenici etc) se dizolvă în mediile polare mai bine decît sărurile acizilor inferiori. De aceea este rațional să se utilizeze săruri ale acizilor grași la oxidarea *p*-xilenului și eventual în timpul oxidării să se adauge asemenea săruri.

Activitatea catalizatorilor scade de regulă în timpul oxidării întrucît produși de reacție ca apa, acizi carboxilici inferiori formează cu metalul combinații greu solubile și micșorează astfel concentrația catalizatorului.

Oxidarea *p*-xilenului în prezență de acetat de Co/Mn are loc fără adaos de acid acetic după mecanismul radicalic în lanț numai pînă la acid *p*-toluic. A doua grupă metil poate fi oxidată numai după esterificarea grupei carboxilice. Oxidarea ambelor grupe metil într-o singură treaptă se poate face numai în mediu de acid acetic cu acetat de Co/Mn și bromură de K. Mn^{3+} acționează cu acidul acetic pe 2 căi :

$$Mn^{3+}(OAc)_3 \rightarrow Mn^{2+}(OAc)_2 + CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix} \qquad (10.11)$$

$$Mn^{3+}(OAc)_3 \rightarrow Mn^{2+}(OAc)_2 + \cdot CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^- \end{matrix} + H^+ \qquad (10.12)$$

Aceste reacții decurg peste 150°C cu viteze destul de mari. Radicalii formați racționează mai departe, de exemplu prin descompunerea după reacția :

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix} \rightarrow R^{\cdot} + CO_2 \qquad (10.13)$$

Reacțiile (10.11 — 10.13) explică consumul ridicat de acid acetic în procedeul *Mid Century* care utilizează concentrații mari de catalizator (1 kg acid acetic/1 kg acid tereftalic produs).

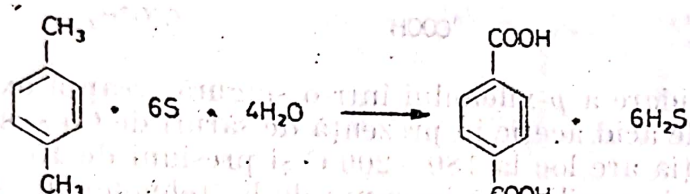
10.2.2. Procedee de fabricare

Pentru producerea acidului tereftalic, respectiv a dimetiltereftalatului s-au întreprins numeroase cercetări avînd în vedere importanța acestor

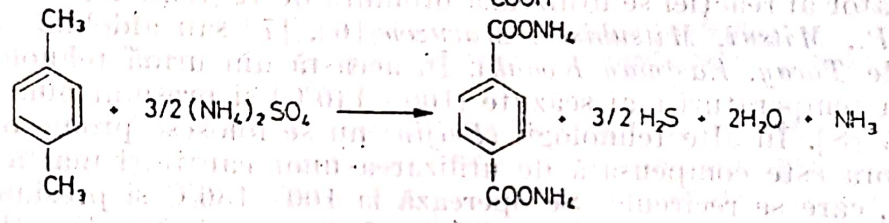
intermediari. Procedeele pot fi clasificate după materia primă utilizată în 4 categorii și anume : pornind de la *p*-xilen, acid ortoftalic sau anhidridă ftalică, acid benzoic și toluen.

a) Procedeele din *p*-xilen. Primele procedee de oxidare a *p*-xilenului elaborate de *I.C.I.*, *Du Pont B.A.S.F.*, *Montedison*, *Rhône Poulenc* au utilizat acid azotic drept agent de oxidare. Se lucra discontinuu în fază lichidă la temperaturi de 130—200°C și presiuni de 10—20 at cu acid azotic de concentrație 30—40% [2], [3]. Acidul tereftalic era recuperat din masa de reacție prin cristalizare, apoi spălat și uscat. Oxidarea avea loc în 2 etape, în prima etapă formîndu-se acid *p*-toluic la circa 130°C, care era apoi oxidat mai departe la o temperatură de 200°C în acid tereftalic.

S-a aplicat, de asemenea, ca agent de oxidare sulf sau sulfat de amoniu în soluție apoasă amoniacală conform reacțiilor [4] :



(10.14)

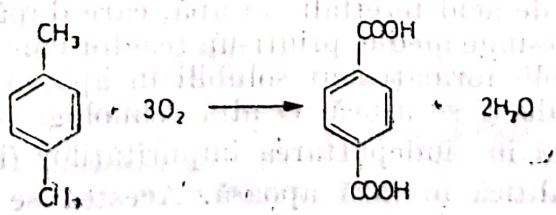


(10.15)

Condițiile de lucru erau : temperatura 320—360°C, presiune 20—40 at. S-au obținut randamente de 95%.

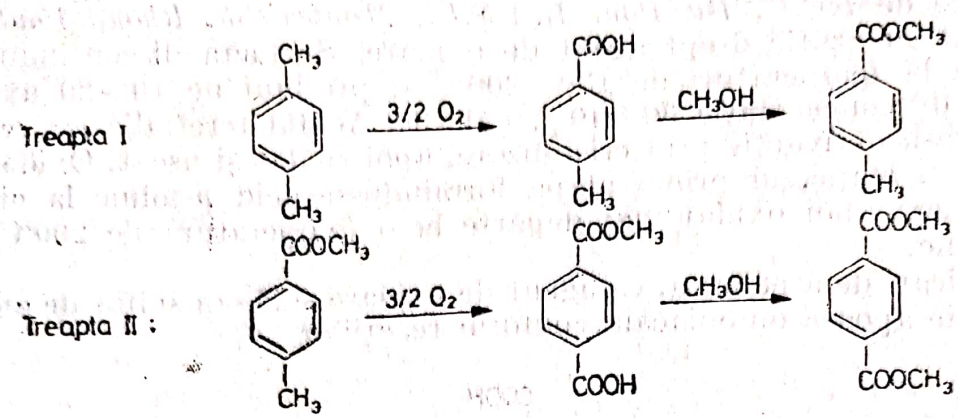
Procedeul Mobil Oil folosește oxigenul ca agent de oxidare. Oxidarea se realizează în mediu de acid acetic folosind Co drept catalizator. [5]. Ca inițiator de reacție se folosește metil etil cetonă, care în timpul procesului se transformă în acid acetic. În absența inițiatorului timpul de activare este mai îndelungat. Temperatura de lucru este în acest caz mai scăzută (~ 130°C), iar presiunea de același ordin de mărime ca și la oxidarea cu aer (15 at). Acidul tereftalic brut se purifică prin extracție cu acid sau prin sublimare la presiune atmosferică cu ajutorul aburului supraîncălzit în calitate de purtător, precum și prin tratare catalitică în fază gazoasă pe catalizator solid.

Procedeele de oxidare cu aer a *p*-xilenului pot fi împărțite în 2 grupe mari și anume : unele în care oxidarea ambelor grupe metil se face într-o singură treaptă obținîndu-se direct acidul tereftalic conform reacției :



(10.16)

și altele în care oxidarea se face în 2 trepte. În prima treaptă *p*-xilenul este oxidat în acid *p*-toluic, care se esterifică, iar în treapta a doua esterul *p*-toluic este oxidat mai departe la monometiltereftalat și esterificat la dimetiltereftalat conform reacțiilor :



(10.17)

(10.18)

În procedeul de oxidare a *p*-xilenului într-o singură treaptă oxidarea se realizează în mediu de acid acetic în prezență de săruri de Co și/sau Mn drept catalizator. Reacția are loc la 180—200°C și presiuni de 15—25 at. Drept inițiator al reacției se utilizează bromura de K (tehnologiile *Amoco*, *Hüls*, *I.F.P.*, *Mitsui*, *Mitsubishi*, *Maruzen* [6], [7] sau aldehidă acetică (tehnologiile *Toray*, *Eastman Kodak*). În această din urmă tehnologie se operează la temperaturi mai scăzute (100—140°C) și presiuni pînă la cea atmosferică [8]. În alte tehnologii (*Feijin*) nu se folosesc promotori, dar lipsa acestora este compensată de utilizarea unor cantități mai mari de catalizator, care se recirculă. Se operează la 100—130°C și presiuni pînă la 10 at. În această tehnologie, acidul tereftalic, precipitat din efluentul de la reactor prin cristalizare, este separat și apoi uscat.

Puritatea acidului tereftalic este > 99%, el conținînd urme de produși de oxidare intermediari ca : toluilaldehidă, acid *p*-toluic și *4*-carboxi benzaldehidă. Inițial prin acest procedeu se producea acid tereftalic tehnic, care era apoi esterificat în dimetiltereftalat. Esterificarea se efectua fără catalizator la presiuni de 125—140 at și temperaturi de 270—275°C [9] sau în prezență de compuși de Co, Al, Ti, Zn, depuși pe silicagel, drept catalizator. Esterificarea se poate face și cu acid tereftalic în stare solidă (pulbere) și metanol în fază vapori sau lichid la 280—300°C [10]. Conform unei alte tehnologii esterificarea se face cu acid tereftalic pulbere în pat fluidizat cu vapori de metanol la 150—350°C în prezență de oxid de aluminiu [11]. Într-un alt procedeu se trimit vaporii de metanol printr-un strat de acid tereftalic și amestecul de vapori se trece peste un catalizator în strat fix (de exemplu Kieselgur). Ulterior s-a reușit să se purifice acidul tereftalic de combinațiile carbonilice, care reprezintă principala impurificare și care se transformă în alcoolii respectivi prin hidrogenare. În acest scop se face o dispersie de acid tereftalic în apă, care după o preîncălzire prealabilă se trece, la presiune medie, printr-un reactor conținînd Pd depus pe cărbune activ. Alcoolii formați sînt solubili în apă. Acidul tereftalic se filtrează, apoi se spală și se usucă. O altă tehnologie de purificare a acidului tereftalic constă în îndepărtarea impurităților (în special aldehide) prin cracare catalitică în fază apoasă. Acestea se transformă în

Scanned with OKEN Scanner

combinații solubile în apă și se înlătură prin cristalizarea acidului tereftalic și filtrarea lui. În prezent însă oxidarea selectivă într-o singură treaptă se face în asemenea condiții, încît nu se formează impuritățile nedorite, greu de îndepărtat (tehnologiile *Amoco*, *Maruzen*). Totuși esterificarea acidului tereftalic în dimetiltereftalat se mai practică încă în unele instalații. În figura 10.6 se prezintă schema unei instalații de producere a acidului tereftalic într-o singură treaptă [11].

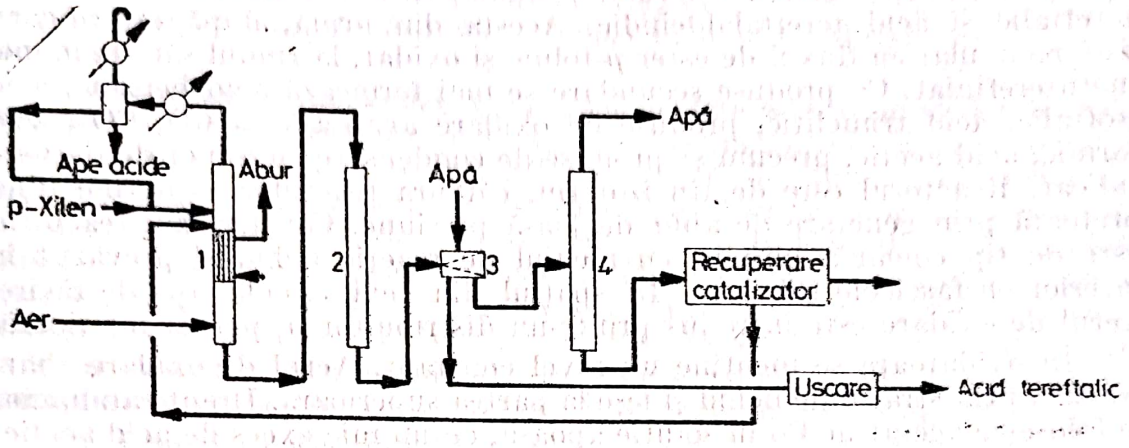


Fig. 10.6. Schema de fabricare a acidului tereftalic:
1 — reactor de oxidare; *2* — vas de cristalizare; — centrifugă; *4* — coloană de distlare.

Amestecul de reacție este trecut într-un vas de cristalizare. După centrifugare, spălare și uscare se obține acid tereftalic pur. Apele mume de la centrifugare sînt supuse mai întîi distilării pentru îndepărtarea apei, după care catalizatorul se recirculă la oxidare. Consumul de *p*-xilen variază în funcție de tehnologie între 0,58 și 0,63 t/t acid tereftalic, iar cel de metanol între 0,36 și 0,38 t/t acid tereftalic.

Procedeul de oxidare în 2 trepte convertește *p*-xilenul direct la dimetiltereftalat, fără a se produce acid tereftalic ca intermediar. Procedeul elaborat inițial de *Witten* (R.F.G.) și *Hercules* (S.U.A.) perfecționat ulterior de *Dynamit Nobel* [12] este cel mai frecvent utilizat. În figura 10.7 se prezintă schema acestui proces.

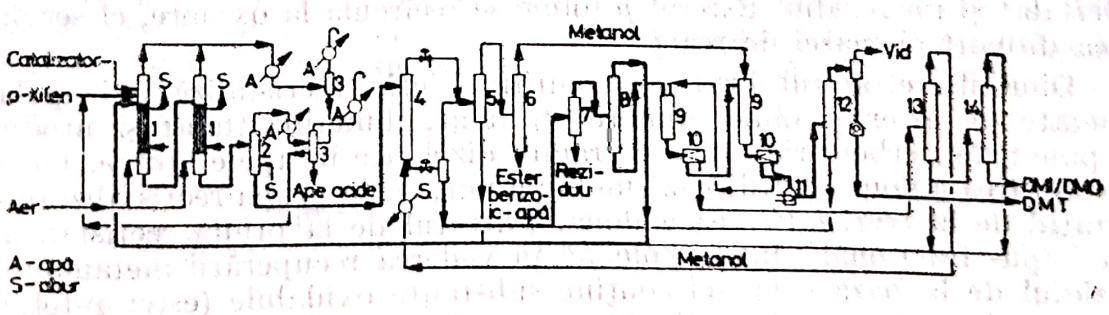


Fig. 10.7. Schema de fabricare a dimetiltereftalatului prin oxidarea *p*-xilenului în două trepte:
1 — reactoare de oxidare; *2* — coloană de stripare oxidat; *3* — separator de faze; *4* — reactor de esterificare; *5* — coloană separare ester brut; *6* — coloană fracționare metanol; *7* — evaporator; *8* — coloană separare ester; *9* — vas de cristalizare; *10* — centrifugă de decantare; *11* — topitor; *12* — coloană distilare DMT; *1* — coloană distilare filtrat; *14* — coloană distilare rezidiu filtrat.

Ambele trepte de oxidare, conform reacţiilor (10.17) şi (10.18) au loc în acelaşi reactor în care se introduce *p*-xilen, ester *p*-toluic, catalizator şi aer de oxidare. Se utilizează mai multe reactoare în serie (de obicei 3). Oxidarea *p*-xilenului se produce cu viteză mai mare decît cea a esterului *p*-toluic, astfel încît, în primul reactor are loc în principal oxidarea *p*-xilenului, în timp ce în celelalte se oxidează predominant esterul *p*-toluic. În afară de acid *p*-toluic (prin oxidarea *p*-xilenului) şi monometiltereftalat (prin oxidarea esterului *p*-toluic) se mai formează direct acid tereftalic şi acid tereftalaldehidic. Acesta din urmă, după esterificare, este recirculat cu fluxul de ester *p*-toluic şi oxidat, la rîndul său, la monometiltereftalat. Ca produse secundare se mai formează acid benzoic, acid isoftalic, acid trimelitic, produse de oxidare avansată ca CO, CO_2, acid formic, acid acetic, precum şi produse de condensare cu punct de fierbere ridicat. Reactorul este de tip izoterm, căldura reacţiilor exoterme fiind preluată prin generare de abur de joasă presiune. Constructiv, reactorul este de tip coloană, umplut cu mediul de reacţie lichid şi prevăzut în interior cu fascicole tubulare. În spaţiul din ţevi circulă apă de răcire. Aerul de oxidare este introdus printr-un distribuitor în partea inferioară.

În oxidatoare se menţine un nivel constant. Aerul de oxidare barbotează prin stratul de lichid şi iese la partea superioară. Drept catalizator se foloseşte acetat de Co în soluţie apoasă, cu un mic exces de acid acetic. Temperatura de reacţie 125—150°C, iar presiunea 6—7 at. Gazele reziduale de la partea superioară a reactoarelor intră într-un condensator, unde părţile organice şi apa de reacţie antrenate condensează în cea mai mare parte. Condensatul este destins într-un separator, unde se separă apa de produsul organic (în special *p*-xilen), ce se recirculă la reacţie. Gazele reziduale sînt spălate în continuare cu apă pentru reţinerea substanţelor organice rămase (în special acid formic şi acetic) şi după destindere la presiunea aproape de cea atmosferică sînt trimise în adsorbere cu cărbune activ, pentru îndepărtarea urmelor de substanţe organice.

Oxidatul din ultimul reactor conţinînd în principal un amestec de ester *p*-toluic şi monometiltereftalat este stripat de produsele uşoare, după care se trimite la esterificare. Reacţia de esterificare are loc într-un reactor de tip adiabatic, la temperatura de 240—260°C şi presiunea de 20—25 at, fără catalizator, cu metanol în fază de vapori supraîncălziţi [13]. Esterul brut este separat prin fracţionare în ester *p*-toluic, dimetiltereftalat şi un rezidiu. Esterul *p*-toluic se recirculă la oxidare, el servind şi ca diluant al masei de reacţie.

Dimetiltereftalatul brut este purificat prin recristalizări şi spălări repetate de ester *p*-toluic, dimetilortoftalat, dimetilizoftalat şi produse cu punct de fierbere ridicat, care rămîn dizolvate în apele mume. La recristalizarea a doua se utilizează metanol pur, iar la prima recristalizare — filtratul de la recristalizarea a doua. Filtratul de la prima recristalizare este supus fracţionării într-o coloană în vederea recuperării metanolului. Rezidiul de la baza coloanei conţine substanţe oxidabile (ester *p*-toluic) şi este recirculat la oxidare. Pentru a nu se acumula produse secundare, o parte din rezidiu este supus distilării în vederea îndepărtării dimetilortoftalatului, dimetilizoftalatului şi produselor cu punct de fierbere ridicat. Distilatul acestei coloane se recirculă la oxidare cu fluxul de ester *p*-toluic.

Scanned with OKEN Scanner

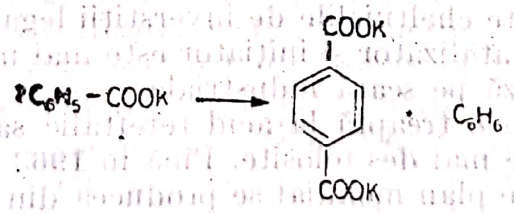
După recristalizarea a doua, dimetiltereftalatul topit este supus distilării în vid pentru îndepărtarea urmelor de impurități (compuși cu punct de fierbere ridicat) care influențează în special culoarea și a urmelor de metanol. Secvența fazelor de purificare a dimetiltereftalatului diferă de la o tehnologie la alta.

S-a propus și oxidarea *p*-xilenului cu aer în fază de vapori la 300—400°C pe catalizator conținînd Cd, Zn, Cu, Fe [14]. Alți catalizatori propuși au fost Cr, Mn, Fe, Co, Ni pe suport de oxid de aluminiu sau bioxid de siliciu.

Pornind tot de la *p*-xilen s-a propus de *Lummus* un procedeu de producere a acidului tereftalic prin amonoliza *p*-xilenului la nitril și transformarea acestuia în acid. Amestecul de *p*-xilen și *p*-toluennitril recirculat reacționează cu amoniac în prezență de catalizatori oxizi metalici, care au în același timp rolul de purtători de oxigen. În timpul oxidării, catalizatorul se reduce și trebuie reoxidat. Selectivitatea fazei de amonoliză este de 90%. Ca produse secundare se formează, printre altele, benzonitril și acid cianhidric. În faza următoare are loc hidroliza tereftalonitrilului și formarea sării de amoniu, care după recristalizare se supune descompunerii termice în acid tereftalic. Produsul obținut se spală și se usucă.

b) **Procedeul din anhidridă ftalică.** Procedeul de producere a acidului tereftalic prin izomerizarea ortotereftalatului de K, așa zis procedeul *Henkel I*, a fost utilizat pînă în 1960 [15]. În prezent el este folosit numai în Japonia de *Kawasaki* și *Teijin*. Anhidrida ftalică se obține prin oxidarea naftalinei. Izomerizarea are loc într-un pat de săruri de K la 400°C și presiuni pînă la 20 at., în prezență de compuși de Zn sau Cd drept catalizatori. Produsul se dizolvă în apă și se filtrează. Soluția de tereftalat se decolorează pe cărbune activ, apoi se amestecă cu soluție de ftalat acid de K recirculat și ca rezultat al reacției precipită tereftalatul acid de K, iar în soluție rămîne tereftalatul neutru. Tereftalatul acid de K se filtrează și se amestecă cu o soluție de anhidridă ftalică. Se precipită acidul tereftalatic, iar în soluție rămîne ftalatul acid de K, care se trimite la faza de reacție cu tereftalatul de K. Acidul tereftalic precipitat se filtrează și se usucă.

c) **Procedeul din acid benzoic.** O altă cale de producere a acidului tereftalic pornește de la benzoatul de K prin disproporționare la 400—450°C și presiuni pînă la 60 at. Este procedeul numit *Henkel II*. Reacția are loc în prezență de benzoat de Cd sau Zn drept catalizator.



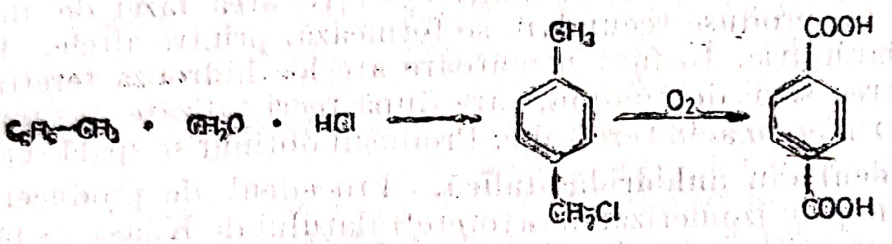
(10.19)

Produsul se dizolvă în apă și se filtrează printr-un strat de cărbune activ. Filtratul purificat se acidulează cu acid sulfuric, iar acidul tereftalic precipită. Aceasta se spală apoi și se usucă. Acidul benzoic se produce prin oxidarea toluenului. Procedeul a fost aplicat de *Mitsubishi* [16].

Scanned with OKEN Scanner

d) Procedee din toluen. Un procedeu elaborat de *Mitsubishi Gas Chemical* de sinteză a acidului tereftalic este carboxilarea toluenului și oxidarea toluilaldehidei ce rezultă ca intermediar. Într-un amestec de toluen, HF și BF_3 în raport molar de 1/0,8/5,4 la 0°C se introduce CO_2 la 25 at. Se formează *p*-toluilaldehidă cu selectivitate de 96,5%. Ca produse secundare se obține izomerul *orto* (selectivitate 3,3%), precum și compuși cu punct de fierbere ridicat (ca de exemplu tritoluilmetan). Conversia toluenului este de 85%, iar a CO_2 de 98%. Produsul reacției este un complex al aldehidei cu $HF—BF_3$, care se descompune prin adăugare de benzen. HF și BF_3 se recirculă la faza de carboxilare. În a 2-a etapă *p*-toluilaldehida se oxidează cu aer în mediu de acid azotic în prezență de catalizator de Co, operație analoagă oxidării *p*-xilenului.

Alt procedeu, pornind tot de la toluen, elaborat de *Grossinsky* este clormetilarea acestuia. Formaldehida și HCl reacționează cu toluenul astfel :



(10.20)

Rezultă atît izomerul *para* cît și *orto*. În faza următoare se face oxidarea cu acid azotic pentru a converti intermediarul format în acidul respectiv. La fiecare mol de acid tereftalic se produce 0,7 mol acid ortoftalic [17]. Procedeul a fost aplicat în Japonia de *Toyo—Coatsu* [18].

10.2.3. Privire critică asupra procedeelor

Procedeul de oxidare a *p*-xilenului cu acid azotic prezintă dezavantajul unui randament mai scăzut în acid tereftalic (85%). Produsul nu este de puritate corespunzătoare, iar consumul de acid azotic este mare (2 kg pe 1 kg *p*-xilen). Aceste dezavantaje au dus la părăsirea definitivă a procedeului. Oxidarea cu sulf sau sulfat de amoniu conduce la randamente ridicate în acid tereftalic. Dezavantajul principal al acestui procedeu este necesitatea recuperării sulfului din hidrogenul sulfurat rezultat din reacție.

Folosirea oxigenului drept agent de oxidare impune realizarea unei fabrici de oxigen, cu toate cheltuielile de inverstiții legate de aceasta. De asemenea, consumul de catalizator și inițiator este mai mare în acest caz. Procedeul nu se utilizează pe scară industrială.

Oxidarea cu aer într-o treaptă la acid tereftalic sau în 2 trepte la dimetiltereftalat sînt cele mai des folosite. Pînă în 1963 aproape întreaga producție de poliesteri pe plan mondial se producea din dimetiltereftalat Procedeul clasic de fabricare a acidului tereftalic conducea la un produs. brut contaminat cu compuși cu azot. Purificarea acestuia a prezentat obstacole atît de mari, încît procedeul a fost abandonat. Acidul tereftalic obținut prin procedeul de oxidare cu aer într-o singură treaptă conține impurități, în special produși carbonilici (*4*-carboxibenzaldehidă) care

Scanned with OKEN Scanner

sînt în detrimentul calității fibrei, influențînd chiar și vopsirea. Purificarea lui este dificilă din cauza solubilității scăzute în apă sau acid acetic și faptului că la temperatura de 425°C acidul tereftalic mai mult sublimează decît se topește [19]. De aceea dimetiltereftalatul a fost preferat, acidul tereftalic fiind esterificat în dimetiltereftalat. Acesta are punctul de topire mai scăzut (circa 140°C) și solubilitate mult mai mare într-un număr de solvenți. Purificarea dimetiltereftalatului se poate realiza prin recristalizări și spălări repetate cu metanol, urmate de distilare în vid. Se obține dimetiltereftalat de calitate cerută pentru fibre.

Elaborarea unor procedee de purificare a acidului tereftalic de *Amoco Mobil Oil*, *Mitsubishi* etc. a constituit un pas hotărîtor în folosirea acidului în locul diesterului său [20]. Purificarea se face prin sublimarea acidului tereftalic la temperaturi ridicate, dizolvare în solvenți și solubilizarea lui prin formare de săruri de Na, K sau NH_4. S-au mai propus tratamente chimice, precum și tehnici de adsorbție și recristalizare [21], [22]. În ultima vreme au fost elaborate tehnologii de oxidare a *p*-xilenului într-o singură treaptă în condiții în care nu se formează impurități ce deranjează calitatea fibrelor, utilizînd bromură de K drept inițiator. (*Amoco*, *Maruzen*, *Huls*, *L.E.P.*) [23]. Utilizarea de bromură de K are însă dezavantajul că datorită corozivității mediului, echipamentele trebuie confecționate din materiale rezistente la coroziune (*Hastelloy*) [24].

În prezent nu există îndoială că fibra produsă din acid tereftalic nu ar fi echivalentă cu cea produsă din dimetiltereftalat. Avantajele folosirii acidului sînt următoarele. Cele 2 grupe metil atașate la fiecare mol de acid tereftalic, deși necesare în timpul purificării dimetiltereftalatului, nu se înglobează în polimer. Metanolul trebuie recuperat, în care scop el trebuie separat de excesul de etilenglicol. În plus, la folosirea acidului tereftalic, cantitatea de etilenglicol necesară în stadiile inițiale este mai mică. În prezent producătorii de poliesteri consumă 1,3—1,5 mol etilenglicol/mol de acid tereftalic, față de 1,8 mol etilenglicol/mol de dimetiltereftalat. Consumul de etilenglicol poate fi scăzut în continuare, pînă la 1,1 mol/mol acid tereftalic. Aceasta se datorește faptului că se formează mai puțin dietilenglicol. Cantitatea mai mică de etilenglicol ce trebuie recuperată conduce la investiții mai mici pentru sistemul de recuperare și regenerare a etilenglicolului. Timpul necesar atingerii unei anumite greutăți moleculare este mai scurt în cazul acidului liber decît în cazul diesterului său, ceea ce conduce la dimensiuni mai mici ale reactorului la aceeași capacitate. La utilizarea acidului nu mai este necesară faza de transesterificare. Aceasta reduce efectele negative provocate de rezidurile provenite din catalizatorul de transesterificare în polimer sau fibră. Toate acestea conduc la investiții pentru realizarea instalației de fibre poliesterice cu circa 20% mai scăzute în cazul folosirii acidului tereftalic.

Consumul de acid tereftalic pe tona de polietilentereftalat este de 0,87 t, pe cînd de dimetiltereftalat de 1,01 t, ceea ce conduce la un randament mai ridicat cu circa 15% în cazul acidului. Dacă se pleacă de la un preț aproape identic al celor 2 materii prime, economia este importantă, conducînd la cheltuieli de producție mai mici. Trebuie ținut seama însă și de profitul obținut prin recuperarea metanolului în varianta cu dimetiltereftalat, deși aceasta nu poate fi vîndut la prețul cu care se achiziționează metanolul pentru fabricarea dimetiletereftalatului.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul utilizării acidului trebuie avut în vedere că unele impurități pe care le-ar putea conține acesta pot acționa ca întrerupători de catenă în timpul polimerizării formînd produse cu greutate moleculară mai mică și reducînd astfel rezistența fibrelor. În plus, urmele de impurități pot fi cauza decolorării fibrelor. Pericolul formării dietilenglicolului în cantități excesive care influențează negativ proprietățile fibrelor a putut fi îndepărtat printr-o conducere adecvată a reacției, eventual folosind un inhibitor.

Avînd în vedere cererea mereu crescîndă de acid tereftalic în locul diesterului, mulți producători de dimetiltereftalat (de exemplu *Dynamit Nobel*) și-au completat instalația existentă cu o secție de hidroliză a dimetiltereftalatului brut în acid tereftalic. Această soluție s-a dovedit mai economică față de modificarea întregii instalații. În figura 10.8 se prezintă schema procesului de hidroliză. Se utilizează vasele de cristalizare și centrifugele de la purificarea dimetiltereftalatului brut [25].

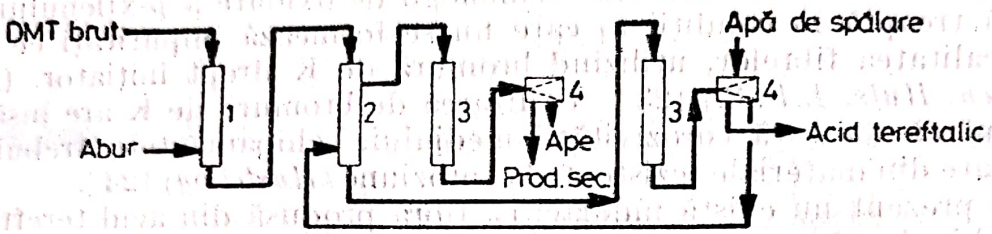


Fig. 10.8. Schema instalației de hidroliză a DMT la acid tereftalic :
1 — vas de hidro iză ; *2* — coloană de spălare ; *3* — vas de cristalizare ; *4* — centrifugă.

Totuși dimetiltereftalatul continuă să fie utilizat pentru fabricarea fibrelor din următoarele considerente :

— investițiile necesare pentru a schimba materia primă la instalațiile de polimerizare pot fi utilizate, pentru desvoltarea și modernizarea instalațiilor de dimetiltereftalat existente ;

— dimetiltereftalatul se topește ușor, poate fi menținut în stare topită ușurînd astfel manipularea lui în timpul polimerizării ;

— dimetiltereftalatul este încă materia primă preferată pentru polibutilentereftalat, din care cauză mulți producători nu vor să treacă de la diester la acid, întrucît în uzinele mari se produce polimer atît pentru fibre cît și pentru rășini. Polibutilentereftalatul este folosit la fabricarea diferitelor piese pentru automobile, articole electrice și electronice.

Capacitatea de producție mondială de dimetiltereftalat este în prezent de 4,8 mil.t, din care peste 55% se produce prin procedeul *Witten*, iar 17% prin procedeul *Dynamit Nobel* [26]. Dimetultereftalatul reprezintă încă materia primă principală âentru fabricarea fibrelor poliesterice, ea reprezentînd 60—70% din producția mondială.

Procedeul propus de *Lummns* de amonoliză a *p*-xilenului în nitrilul corespunzător și hidroliza acestuia la acid tereftalic prezintă avantajul că nu se mai formează aldehide greu de separat. Acest procedeu nu a fost folosit pe scară industrială, deși se susține că cheltuielile de producție ar fi cu 20% mai scăzute decît în procedeele de oxidare [27].

Procedeul din acid benzoic, respectiv benzoat de K prezintă dezavantajul că nu se recuperează K care ajunge sub formă de sulfat, deci un

Scanned with OKEN Scanner

consum mare de hidroxid de potasiu. Această conduce la cheltuieli mari de producție. Ulterior s-a încercat recircularea completă a K prin folosirea acidului benzoic în loc de acid sulfuric pentru acidularea tereftalatului de K.

Procedeul de carboxilare a toluenului are avantajul că pornește de la o materie primă ieftină și excedentară. Dezavantajul constă în corozivitatea mediului de reacție datorită CO_2 și problemele legate de prezența boraților în sistem. Procedeul de clorometilarea toluenului folosește o materie primă suplimentară — formaldehida.

În tabelul 10.3 se prezintă consumurile specifice de materii prime, auxiliare și utilități la oxidarea *p*-xilenului la dimetiltereftalat și acid tereftalic (pe tona de produs).

Tabelul 10.3. **Consumuri specifice de materii prime, auxiliare și utilități la oxidarea *p*-xilenului în acid tereftalic sau dimetiltereftalat**

Procedeul	Oxidare într-o treaptă (acid tereftalic)		Oxidare în două trepte (DMT)	Oxidare cu O_2	Oxidare cu HNO_3
Tehnologia	*Toray*	*Teijin*	*Witten*	*Mobil*	*I.C.I.*
Consumuri:					
— *p*-xilen [t]	0,58	0,65	0,63	0,68	...
— oxigen [Nm^3]	—	—	—	6,97	—
— acid azotic [t]	—	—	—	—	2,4
— acid acetic [kg]	57	100	...	—	—
— acetaldehidă [kg]	200	—	—	—	—
— acetat de Co [kg]	...	...	1,65	...	—
Produse secundare:					
— acid acetic [kg]	200	—	—	—	—
Utilități:					
— abur [t]	7,4	...	4,3	...	...
— energie electrică [kWh]	380	...	800	...	...
— combustibil, [10^6 kcal]	1,3	...	1,7	...	...
— apă de răcire [m^3]	...	...	630	...	...
— azot [Nm^3]	...	...	65	...	...

10.2.4. Variabilele procesului

A. La oxidarea cu aer a *p*-xilenului în 2 trepte la dimetiltereftalat variabilele ce influențează procesul sînt: temperatura de reacție, aciditatea oxidatului, raportul aer/alimentare și raportul ester *p*-toluic/*p*-xilen.

Temperatura de oxidare se menține între 130—155°C. La scăderea temperaturii scade viteza reacției de oxidare. Temperaturi mai ridicate conduc la scăderea selectivității și randamentului în produse, întrucît o cantitate mai mare de *p*-xilen se oxidează între produse de oxidare avansată (CO_2, CO, acizi inferiori). În același timp crește cantitatea de produse de condensare cu punct de fierbere ridicat. Din acest punct de vedere este rațional ca în primele reactoare să se mențină o temperatură mai scăzută (130—145°C), iar în ultimul o temperatură mai ridicată (145—155°C).

Scanned with OKEN Scanner

Aciditatea oxidatului este variabila prin care se urmăreşte mersul procesului. În funcţionare normală cifra de aciditate în primul reactor trebuie să fie 90—120, în al 2-lea 170—220, iar în al 3-lea 220—270. Nivelul acidităţii finale depinde de debitul de aer de oxidare şi de temperatura de reacţie. La valori ridicate ale cifrei de aciditate (peste 280) există pericolul înfundării în utilajele din aval de reactor.

Produsul de oxidare are o compoziţie ce variază în limitele [% gr]:

20—40% ester *p*-toluic
10—25% acid *p*-toluic
15—30% monometiltereftalat
8—15% acid tereftalic
4—10% dimetiltereftalat
3—10% produşi cu punct de fierbere ridicat
1— 3% *p*-xilen nereacţionat

Raportul aer/hidrocarburi trebuie astfel ales, încît conţinutul de oxigen în gazele reziduale să nu depăşească 6% vol., pentru a preveni pericolul de explozie. Acest raport este în general de 0,9 $Nm^3/1$ kg amestec alimentare. Pentru a reduce conţinutul de oxigen în gazul rezidual, se utilizează introducerea a 10% din debitul de *p*-xilen în ultimul oxidator.

Raportul ester p-toluic/p-xilen în fluxul de alimentare a oxidatoarelor trebuie astfel ales, încît să nu apară nici un surplus şi nici o lipsă de ester *p*-toluic, avînd în vedere că acesta joacă şi rolul de diluant al amestecului. În funcţionare normală raportul gravimetric este de 1,4/1 (corespunzînd la 1 mol/mol). Cum însă esterul *p*-toluic se stochează într-un rezervor intermediar, la o lipsă de ester *p*-toluic trebuie mărită injecţia de *p*-xilen şi micşorată cea de ester *p*-toluic.

B . La esterificarea oxidatului variabilele procesului sînt cifra de aciditate a esterului brut şi raportul metanol/oxidat.

Aciditatea esterului brut trebuie să fie cuprinsă între 4 şi 8. Cifra de aciditate depinde în primul rînd de timpul de staţionare a oxidatului în reactorul de esterificare şi de raportul metanol/oxidat. La o cifră de aciditate mai mică se separă în partea de jos a reactorului de esterificare Co metalic, ce conduce la înfundări în conductele de ester brut. Cifre de aciditate mai ridicate conduc la randamente mai scăzute. Esterul brut are compoziţia cuprinsă între limitele (% gr):

1— 8% ester metilic al acidului benzoic
30—50% ester *p*-toluic
45—60% dimetiltereftalat, dimetilisoftalat, dimetilortoftalat
3— 8 produse cu punct de fierbere ridicat.

Raportul metanol/oxidat trebuie menţinut în limitele 0,4/1 pînă la 0,7/1. El influenţează cifra de aciditate a esterului obţinut. Un raport metanol/oxidat mai scăzut conduce la o cifră de aciditate mai mare, dar şi un raport ridicat metanol/oxidat influenţează negativ cifra de aciditate. De asemenea, un conţinut mai ridicat de apă în metanol influenţează negativ echilibrul de esterificare, întrucît în acest caz, datorită volumului mare de vapori în reactorul de esterificare, se micşorează spaţiul de preluare a oxidatului, micşorîndu-se astfel timpul de staţionare în zona de reacţie. Raportul metanol/oxidat stabilit prin proiect nu trebuie modificat.

Scanned with OKEN Scanner

10.2.5. Calculul bilanțului material și termic

Avînd în vedere numărul mare de reciclări și de constituienți la oxidarea cu aer a *p*-xilenului în 2 trepte la dimetiltereftalat, calculul bilanțului material este foarte dificil și laborios. El presupune un număr mare de calcule iterative și este important, întrucît necunoașterea compoziției tuturor fluxurilor pe componenți conduce la o operare neeconomică a instalației.

Ipoteze de calcul

a) Se consideră un consum specific de *p*-xilen pe kg de dimetiltereftalat (DMT) egal cu 0,695 kg [12]. Puritatea *p*-xilenului se admite egală cu 98%, restul fiind etilbenzen, orto și metaxilen.

b) La oxidarea *p*-xilenului selectivitățiile în produse sînt : 56% acid *p*-toluic, 25,5% acid tereftalic, 1,7% acid benzoic, 3,5% acid tereftalaldehidic, 0,7% acid *orto* și metaftalic, 4,8% produși de oxidare inferiori și 5,6% produși de condensare. Conversia *p*-xilenului la o trecere prin reactor este de ~ 55% [28].

c) Pierderi de *p*-xilen la oxidare cu aerul rezidual se admit max. 2%, iar la distilarea esterului brut de 0,4%.

d) În produșii de oxidare inferiori se consideră că 50% din *p*-xilen se oxidează la CO_2, 20% la CO și 30% în acizi inferiori.

e) Se folosește un exces de oxigen față de cantitatea stoichiometrică de ~30%. Conținutul de oxigen în aerul rezidual nu trebuie să depășească 6% vol.

f) Cantitatea de apă de spălare a gazelor reziduale se admite 4 kg/Nm^3 gaze, iar cantitatea de apă de adaos reprezintă 2%. Se consideră că circa 85% din acizi inferiori rămîn în apa de spălare, restul se antrenează ca gazul rezidual.

g) Raportul gravimetric ester *p*-toluic/*p*-xilen în alimentarea oxidatorului se consideră 1,4/1. Din date practice fluxul de ester *p*-toluic conține : 70,3% ester *p*-toluic, 0,7% *p*-xilen, 8% ester metilbenzoic, 2% ester tereftalaldehidic, 6,1% monometiltereftalat, 10,5% dimetiltereftalat, 1% dimetilisoftalat, 0,6 % dimetilortoftalat și 0,8% produse grele.

h) Din fluxul de ester *p*-toluic se transformă în produse grele 3% din monometiltereftalat, 30% din dimetiltereftalat, 25% din dimetili softalat și 3% din dimetilortoftalat.

i) Se introduce la oxidare catalizator 0,03 kg/kg *p*-xilen proaspăt.

j) Pentru striparea oxidatului cu abur se utilizează ~ 0,5 kg abur/kg de oxidat.

k) La esterificarea oxidatului se folosește un raport metanol/oxidat de 0,5—0,6/1. Esterificarea are loc la temperatura de 250°C și 26 ata. În aceste condiții, se esterifică la DMT ~ 85% din acidul tereftalic. Restul de 15% trece în monometiltereftalat, care se recirculă cu fluxul de ester *p*-toluic.

l) În coloana de distilare esteri se admite că pleacă pe vîrf cu metanolul o cantitate de ester *p*-toluic egală cu ~ 12% din cea conținută în alimentare. Refluxul de metanol se consideră 0,4/1.

m) La distilarea esterului brut se consideră un reflux de 0,9/1. Pierderi de dimetiltereftalat în reziduu se admit 0,2%.

Scanned with OKEN Scanner

n) Cantitatea de metanol (filtrat 2) la recristalizarea I-a a dimetiltereftalatului brut se consideră în raport de 2,75/1 față de acesta. Raportul gravimetric filtrat 3/filtrat 2 se admite ~ 0,9/1.

o) Se admite că cristalizează 90% din DMT la prima recristalizare, restul iese cu filtratul 1. Filtratul 3 utilizat pentru spălarea cristalelor de DMT se consideră că conține 2,5% DMT.

p) La distilarea finală a DMT recristalizat se admite că rămîne în rezidiu 4,4%, iar 1,2% pleacă cu gazele necondensabile, din care se recuperează prin spălare cu ester *p*-toluic. În rezidiu rămîne 96% din dimetilisoftalat, 82% din dimetilortoftalat și întreaga cantitate de produse grele.

r) La distilarea filtratului 1 se admite că rămîne în produsul din bază 0,02% din metanol. 10% din produs se îndepărtează continuu pentru a nu se acumula produse secundare. Restul se recirculă la oxidare.

s) La distilarea esterului benzoic de la baza coloanei de rectificare metanol se admite că produsul ce se recirculă la oxidare conține 8% din esterul metilbenzoic supus distilării.

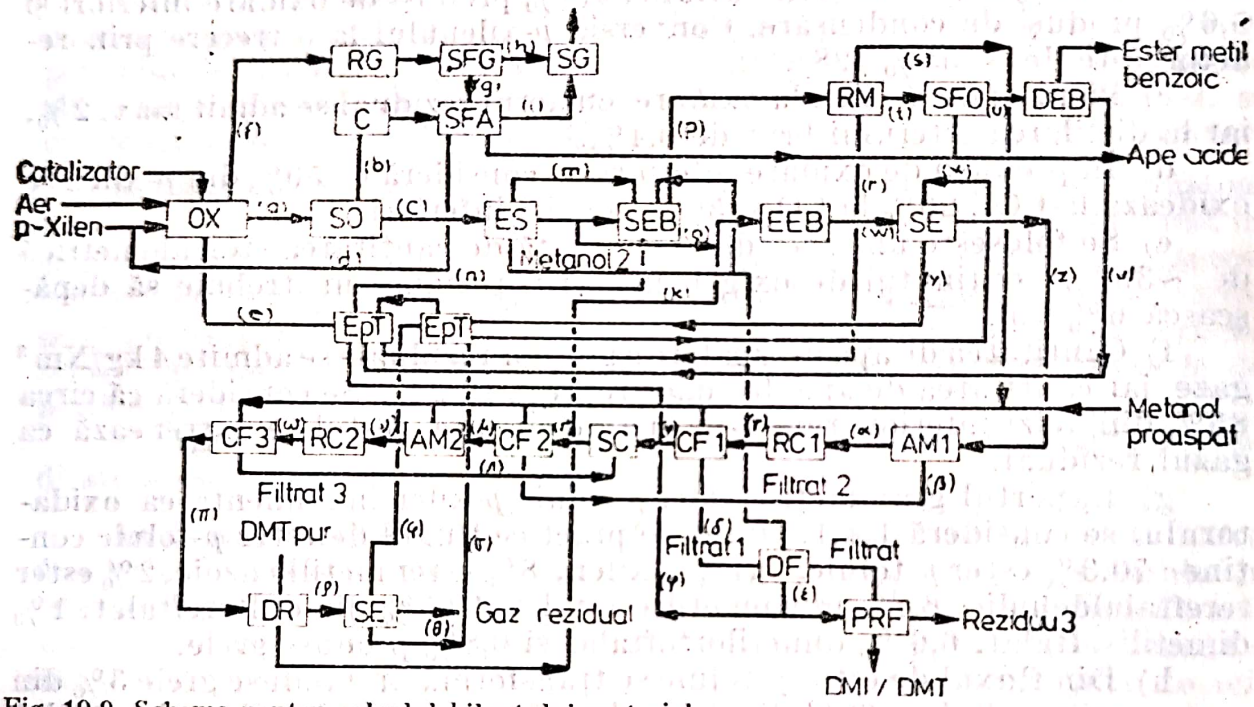


Fig. 10.9. Schema pentru calculul bilanțului material:

OX — oxidare; *SO* — stripare oxidat; *C* — condensare; *RG* — răcire gaz rezidual; *SFG* — separare fază gaz; *SG* — spălare gaz rezidual; *SFA* — separare fază apoasă; *ES* — esterificare; *SEB* — separare ester burt; *RM* — rectificare metanol; *SFO* — separare fază organică; *EEB* — evaporare ester brut; *SE* — separare esteri; *AM 1* — amestecare DMT brut; *RC 1* — recristalizare 1; *CF 1* — centrifugare 1; *SC* — spălare cristale DMT; *CF 2* — centrifugare 2 *AM 2* — amestecare cu metanol pur și dizolvare; *RC 2* — recristalizare 2; *CF 3* — centrifugare 3; *DR* — distilare DMT recristalizare; *SE* — splălare vapori DMT cu ester *p*-toluic; *DF* — distilare filtrat; *DEB* — distilare ester benzoic; *PRF* — prelucrare rezidiu filtrat; *a*...ε — fluxuri tehnologice.

Procedura de calcul. Pentru calculul bilanțului material se urmărește schema de bilanț din figura 10.9. Strategia de atac ar putea fi următoarea:

1. Pe baza consumului specific de la pct. a) se calculează necesarul de *p*-xilen și ținînd seama de selectivitățile în produse de oxidare admise la pct. b) se determină cantitatea de *p*-xilen transformată în diferite produse, inclusiv pierderile de *p*-xilen conform ipotezei c).

Cantitatea de *p*-xilen la intrarea în oxidator se determină pe baza conversiei *p*-xilenului la o trecere, admisă la pct. b).

2. Se determină stoichiometric cantitatea de oxigen necesară reacţiilor de oxidare. Pentru produşii de oxidare inferiori se admite ipoteza de la pct. d). Ţinînd seama de excesul de oxigen de la pct. e) se determină cantitatea de oxigen necesară, excesul de oxigen, cantitatea de aer necesară şi cantitatea de aer rezidual.

Se verifică concentraţia oxigenului în aerul rezidual pentru a nu depăşi valoarea admisă.

3. Se calculează cantitatea de apă rezultată din reacţiile de oxidare şi antrenată cu aerul rezidual după spălarea acestuia. Cantitatea de apă de adaos în circuitul de spălare se determină ţinînd seama de ipoteza f). Luînd în considerare şi aburul folosit pentru striparea oxidatului conform ipotezei j) se calculează cantitatea totală de ape acide.

4. Se admite raportul gravimetric, ester *p*-toluic/*p*-xilen de la pct. g) şi se estimează cantitatea şi compoziţia fluxului de ester *p*-toluic ce se recirculă la oxidare. Pe baza selectivităţii de la pct. b) şi ţinînd seama de ipoteza de la pct. h) se determină cantitatea de produse de oxidare ce se formează şi compoziţia oxidatului şi a aerului rezidual.

5. Pentru determinarea produselor antrenate cu aerul rezidual din oxidator se calculează presiunile parţiale ($P \cdot x$) ale constituienţilor din amestecul din oxidator. Cantitatea de produse antrenate se calculează cu relaţia:

$$N\, P_i \cdot x_i \cdot M_i/(\pi - \sum P_i \cdot x_i) \qquad (10.21)$$

în care: N este nr. moli de gaz inert;

P_i — presiunile de vapori ale constituienţilor la temperatura dată, ata;

x_i — fracţia molară a componenţilor în amestecul lichid;

π — presiunea sistemului, ata;

M_i — greutatea moleculară a componentului, kg/kmol.

Se verifică pierderile de *p*-xilen estimate.

6. Se calculează pe baza relaţiei (10.21) produsele antrenate la striparea oxidatului cu abur. Aceste produse, după condensare şi separarea apei, se recirculă la oxidare cu fluxul de *p*-xilen.

7. La esterificare se determină stoichiometric cantitatea de metanol consumată. Pe baza raportului metanol/oxidat admisă la pct. k) se determină cantitatea de metanol necesară şi excesul de metanol. Se calculează cantitatea de metanol dizolvată în esterul brut în condiţiile de temperatură şi presiune din reactorul de esterificare.

Se determină cantitatea de produse formate prin esterificare ţinînd seama de ipoteza admisă la pct. k) privind gradul de esterificare a acidului tereftalic şi monometiltereftalatului.

Se calculează cantitatea de produse antrenate cu vaporii de metanol din reactorul de esterificare pe baza relaţiei (10.21). În acest scop se calculează presiunile parţiale ale constituienţilor esterului brut.

8. Pentru a determina cantitatea şi compoziţia fluxului de ester brut ce se trimite la fracţionare, se determină echilibrul de faze după destinderea de la 26 ata la 1,6 ata. Pentru aceasta se presupune o temperatură

Scanned with OKEN Scanner

ce urmează a se verifica prin bilanţ termic înainte şi după destindere. Vaporii din acest echilibru de faze şi vaporii de metanol cu produsele antrenate din reactor constituie alimentarea coloanei de distilare esteri. Pe baza ipotezei de la pct. 1) se determină fluxul de esteri ce se recirculă la oxidare de la baza coloanei şi fluxul de vapori ce intră în coloana de rectificare metanol.

Se calculează cantitatea de metanol recuperată şi fluxul ce conţine esteri de la baza coloanei de rectificare a metanolului.

9. La distilarea esterului brut se calculează cantitatea şi compoziţia fluxului de ester *p*-toluic ce se recirculă la oxidare şi cantitatea şi compoziţia dimetiltereftalatului brut ce se trimite la purificare. În acest scop se ţine seama de ipoteza de la pct. m) privind raţia de ester *p*-toluic folosită ca reflux şi pierderile de produse în rezidiu.

10. La recristalizarea DMT brut se determină cantitatea de metanol (filtrat 2) ce se introduce conform ipotezei n) şi pe baza raportului filtrat 3/ filtrat 2 admis, cantitatea de filtrat 3.

La recristalizarea 1 se determină pe baza ipotezei o) cantitatea de DMT ce cristalizează şi cea care iese cu filtratul 1. La spălare se determină cantitatea introdusă cu filtratul 3 şi ieşită cu filtratul 2. La recristalizarea 2 se determină cantitatea de DMT recristalizat. Aceeaşi procedură se aplică impurităţilor cuprinse în DMT brut.

Se calculează cantitatea şi compoziţia filtratului 1, 2 şi 3.

11. La distilarea DMT recristalizat se determină cantitatea şi compoziţia rezidiului de distilare ce se recirculă, precum şi cantitatea de produse antrenate cu gazele necondensabile, conform ipotezei p).

12. Se determină cantitatea şi compoziţia rezidiului de la distilarea filtratului 1 pe baza ipotezei r). Aceasta se recirculă la oxidare în fluxul de ester *p*-toluic.

13. La distilarea esterului metilbenzoic se determină cantitatea de ester *p*-toluic, ce se recirculă la oxidare, pe baza ipotezei s).

14. Pentru verificarea calculului se determină cantitatea şi compoziţia fluxului de ester *p*-toluic recirculat. În cazul în care sînt abateri mari faţă de cel estimat la pct. 4, calculul bilanţului material se reia cu o altă compoziţie a fluxului de ester *p*-toluic.

Se calculează bilanţul de metanol şi necesarul de metanol.

Exemplu de calcul. În continuare se prezintă un exemplu de calcul a bilanţului material şi termic pentru o producţie de DMT de 100 kg

I. Bilanţ material

A. OXIDARE

a) *p* Xilen

Considerînd un consum specific de 0,695 kg/kg DMT, cantitatea de *p*-xilen necesară :

$$100 \cdot 0{,}695 = 69{,}5 \text{ kg}$$

Concentraţia *p* xilenului se consideră 98%, impurităţile reprezentînd etilbenzen, *orto* şi *meta*-xilen.

Scanned with OKEN Scanner

— Cantitatea de *p*-xilen transformată în :	% gr	kg
acid *p*-toluic	56,0	38,92
acid tereftalic	25,5	17,72
acid benzoic (din etilbenzenul conținut)	1,7	1,20
acid tereftalaldehidic	3,5	2,45
acid *iso*- și ortoftalic	0,7	0,46
— produși de oxidare inferiori	4,8	3,35
produși de condensare	5,6	3,93
— Pierderi de *p*-xilen		
cu aerul rezidual la oxidare	1,8	1,22
la distilare eter brut	0,4	0,25
Total =	100,0	69,50

La o conversie a *p*-xilenului de ~ 54,5%, cantitatea de *p*-xilen la intrare în oxidator este :

$$(69,50 - 1,47) / 0,545 = 125,05 \text{ kg}$$

b) Aer (oxigen)

Cantitatea de oxigen consumată în reacția de formare a :		kg
— acidului *p*-toluic	38,92· 1,5· 32/106 =	17,63
— acidului tereftalic	17,72· 3 — 32/106 =	16,06
— acidului benzoic	1,20· 3· 32/106 =	1,10
— acidului tereftalaldehidic	2,45· 2,5· 32/106 =	1,86
— acizilor *iso*- și ortoftalic	0,46· 3· 32/106 =	0,42
— produșilor de oxidare inferiori	3,35· 8,35· 32/106 =	8,46

Se consideră că în produșii de oxidare inferiori *p*-xilenul se transformă în proporție de 50% în CO_2, 20% în CO și 30% în acizi inferiori (10,5· 0,5 + 6,5· 0,3 + 6,0· 0,2 = = 8,35 mol O_2/1 mol *p*-xilen)

— monometiltereftalatului din ester *p*-toluic	38,92· 1,5· 32/106 =	17,63
— monometiltereftalatului din ester tereftalaldehidic	2,45· 0,5· 32/106 =	0,37
— produșilor de condensare	5,6· 2,5· 32/106 =	3,12
	Total oxigen =	66,65
	~ 2,06 kmol	

La un exces de oxigen de ~ 30%, oxigenul necesar reprezintă :

$$66,65 \cdot 1,303 = 86,87 \text{ kg} \sim 2,71 \text{ kmol}$$

Cantitatea de oxigen în exces în gazele reziduale :

$$86,87 - 66,10 = 20,77 \text{ kg} \sim 0,65 \text{ kmol}$$

Cantitatea de aer necesară : 86,87/0,233 = 372,8 kg ~ 12,85 kmol

Cantitatea de aer rezidual :

$$372,80 - 66,10 = 306,7 \text{ kg } (12,85 - 2,06) = 10,79 \text{ kmol})$$

Pe baza ipotezei de la pct. A/b, cantitatea de produși de oxidare inferiori este de 2,94 kg/1kg *p*-xilen transformat în aceste produse, respectiv 5,7 kg CO_2, 1,4 kg CO, restul de 2,9 kg fiind acizi inferiori. Făcînd ipoteza că gazele reziduale la ieșirea din oxidator antrenează 80 kg (~ 1,7 kmol) produse organice (în special *p*-xilen, ester metilbenzoic, ester *p*-toluic) și apă, concentrația oxigenului în gazul rezidual reprezintă :

$$0,65 /(10,79 + 5,7/44 + 1,4/28 + 1,7) = 0,052 \ (5,2\% \text{ mol} < 6,0\%)$$

c) Apă

Cantitatea de apă rezultată din reacția de formare a :		kg
— acidului *p*-toluic	38,92, 18/106 =	6,61
— acidului tereftalic	17,72. 2. 18/108 =	6,02
— acidului benzoic	1,20. 18/106 =	0,21
— acidului tereftalaldehidic	2,45. 18/106 =	0,83
— acizilor *iso*- și ortoftalic	0,46. 2. 18/106 =	0,16
— produșilor de oxidare inferiori	3,35. 0,59 =	1,98
— esterului monometiltereftalic	38,92. 18/106 =	6,61
— produșilor de condensare (~ 6%)	22,41. 0,06 =	1,44
	Total =	23,86

Această cantitate de apă este antrenată total de gazele reziduale, cantitatea antrenabilă la temperatura de 125°C și presiunea de 6,7 ata fiind :

$$10,79. 2,6. 18/(6,7 - 2,6) = 124 \text{ kg}$$

unde : 2,6 — presiunea de vapori a apei la 125°C, ata

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de apă antrenată cu gazele după spălarea acestora la ~ 30°C:

$10,79 \cdot 0,03 \cdot 18/(5,5 - 0,03) = 1,07$ kg

unde: 0,03 — presiunea de vapori a apei la 30°C, ata

Pentru spălarea gazelor se utilizează ~ 4 kg apă/Nm³ gaze, repspectiv 4. $10,79 \times 22,4 =$ = 960 kg. Cantitatea de apă de adaos reprezintă 2%, respectiv 19,68 kg.

Pentru striparea oxidatului se folosește o cantitate de abur de ~ 0,45 kg/kg oxidat. Cantitatea de oxidat se estimează la 290 kg, urmînd a se verifica.

$$0,045 \cdot 290 = 13,12 \text{ kg}$$

Cantitatea totală de ape acide ce se separă reprezintă:

$$(23,86 - 1,07) + 19,68 + 13,12 + 2,42 = 58,00 \text{ kg}$$

S-a considerat că din cantitatea de acizi inferiori formată de 2,9 kg, ~ 16% se antrenează cu gazele reziduale respectiv $2,9 \cdot 0,16 = 0,48$ kg.

d) Acid *p*-toluic (ApT)

		kg
— Se formează la oxidare	$39,92 \cdot 136/106$	= 49,96
— Iese cu oxidatul la esterificare		49,96

e) Ester *p*-toluic (EpT)

Admițînd că raportul gravimetric ester *p*-toluic/*p*-xilen ce se recirculă la oxidare reprezintă ~ 1,4/1 (1 mol/1 mol), cantitatea de flux recirculat este: $125,05 \cdot 1,4 = 174,91$ kg, cantitate ce urmează a se verifica în calculele ulterioare. Din date practice compoziția fluxului de ester *p*-toluic este: 70,33% ester *p*-toluic, 0,65% *p*-xilen, 7,84% ester metilbenzoic, 2,10% ester tereftalaldehidic, 6,06% monometiltereftalat, 10,52% dimetiltereftalat, 1,16% dimetilisoftalat, 0,57% dimetilortoftalat și 0,77% produse grele.

		kg
— Cantitatea de ester *p*-toluic în acest flux reprezintă:	$174,91 \cdot 0,7033$	126,69
— Se oxidează în monometiltereftalat 43,2%, respectiv:		54,69
Iese cu fluxul de oxidat, diferența:		72,00

f) Acid tereftalic (ATF)

— Se formează la oxidare	$17,72 \cdot 166/106$	= 27,76
— Iese cu oxidatul la esterificare		27,76

g) Acid benzoic (AB)

— Se formează la oxidare	$1,20 \cdot 122/106$	= 1,38
— Iese cu oxidatul la esterificare		1,38

h) Ester metilbenzoic (EMB)

— Cantitatea de ester metilbenzoic ce intră cu fluxul de ester *p*-toluic reprezintă	$174,91 \cdot 0,0784$	= 13,71
— Condensează în produse grele (~ 2,7%)		0,37
Iese cu fluxul de oxidat, diferența		13,34

O cantitate de ester metilbenzoic se antrenează cu aerul rezidual și se recirculă la oxidare cu fluxul de *p*-xilen recirculat. Această cantitate urmează a se calcula ulterior.

i) Acid tereftalaldehidic (ATFA)

— Se formează la oxidare	$2,45 \cdot 150/106$	= 3,47
— Iese cu oxidatul la esterificare		3,47

l) Ester metiltereftalaldehidic (ETFA)

— Intră cu fluxul de ester *p*-toluic	$(3,47 - 0,13) \cdot 164/150$	= 3,66
— Se oxidează la monometiltereftalat		3,66

m) Monometiltereftalat (MMTF)

— Intră cu fluxul de ester *p*-toluic	$174,92 \cdot 0,0606$	= 10,61
— Se formează prin oxidarea:		
esterului *p*-toluic	$54,69 \cdot 180/150$	= 65,63
esterului metiltereftalaldehidic	$3,66 \cdot 180/164$	= 4,02
	Total	80,26
— Condensează în produse grele (3%)		2,51
Iese cu oxidatul diferența		77,75

n) Dimetiltereftalat (DMT)

— Intră cu fluxul de ester *p*-toluic	$174,91 \cdot 0,1052$	= 18,40
— Condensează în produse grele (~ 31,5%)		4,42
Iese cu oxidatul, diferența		13,98

Scanned with OKEN Scanner

o) Acid isoftalic (AIF)

— Se formează la oxidare	0,38 · 166/106	=	0,61
— Iese cu oxidatul		=	0,61

p) Dimetilisoftalat (DMIF)

— Intră cu fluxul de ester *p*-toluic	174,91 · 0,0116	=	2,03
— Condensează în propuse grele (~ 25%)			0,32
Iese cu oxidatul, diferența			1,71

r) Acid ortoftalic (AOF)

— Se formează la oxidare	0,08 · 166/106		0,13
— Iese cu oxidatul la esterificare			0,13

s) Dimetilortoftalat (DMO)

— Intră cu fluxul de ester *p*-toluic	174,91 · 0,0057		0,99
— Condensează în produse grele (~ 5%)			0,05
Iese cu oxidatul, diferența			0,94

t) Produse ușoare

— Se formează la oxidarea *p*-xilenului	3,35 · 2,94	=	9,87
din care :			
Bioxid de carbon	(9,66/2,94) · 9,87	=	5,57
Oxid de carbon	(0,42/2,94) · 9,87	=	1,41
Acizi inferiori (formic, acetic)	(0,86/2,94) · 9,87	=	2,89
— Se antrenează cu aetul rezidual	5,57 + 1,41 + 0,16 · 2,89	=	7,45
— Se dizolvă în apele acide	0,85 · 2,89	=	2,42
— Se formează la oxidarea etilbenzenului și din reacții de rupere		=	3,62

u) Produse grele

— Se formează la oxidare din :			
p-xilen	3,93 · 300/2 · 106	=	5,57
ester metilbenzoic	0,37 · 300/2 · 136	=	0,40
monometiltereftalat	2,51 · 300/2 · 180	=	2,10
dimetiltereftalat	4,42 · 300/2 · 194	=	3,47
dimetilisoftalat	0,32 · 300/2 · 194	=	0,26
dimetilortoftalat	0,05 · 300/2 · 194	=	0,05
	Total :		11,85
— Intră cu fluxul de ester *p*-toluic	174,91 · 0,0077	=	1,34
Iese cu oxidatul			13,19

v) Catalizator

— Se introduce la oxidare (~ 0,03 kg/kg *p*-xilen)	0,03 · 69,5	=	2,00

x) Total

— Fluxul de ester *p*-toluic recirculat (*e*) conține :

1,14 (*p*-X) + 126,69 (EpT) + 13,71 (EMB) + 3,66 (ETFA) + 10,61 (MMTF) + + 18,40 (DMT) + 2,03 (DMI) + 0,99 (DMO) + 1,34 (PG) = 178,57 kg

Acest flux este estimat, urmînd a se verifica în calculele următoare.

— Fluxul de oxidat după stripare (*c*) conține :

1,39 (*p*-X) + 49,96 (ApT) + 72,00 (EpT) + 27,76 (ATF) + 1,38 (AB) + 13,34 (EB) + + 3,47 (ATFA) + 77,75 (MMTF) + 13,98 (DMT) + 0,61 (AIF) + 1,71 (DMI) + + 0,13 (AOF) + 0,94 (DMO) + 13,19 (PG) = 277,61 kg

— Gaz rezidual ce se purjează :

306,7 (N_2 + O_2) + 1,22 (*p*-X) + 5,57 (CO_2) + 1,41 (CO) + 0,47 (Acizi) + + 1,07 (H_2O) + 3,62 (Gaze) = 320,06 kg

Bilanț global faza oxidare (kg)

Intră			Ieșe	
— *p*-Xilen proaspăt	= 69,50	— Oxidat	=	277,61
— Ester *p*-toluic	= 178,57	— Gaz rezidual	=	320,06
— Aer	= 372,80	— Ape acide	=	58,00
— Ape spălare	= 19,68	Total		655,67

— Abur de stripare	=	13,12
— Soluție catalizator		2,00
Total		655,67

Pentru determinarea produselor antrenate cu aerul rezidual la ieșirea din oxidator în tabelul 10.4, se calculează presiunea parțială ($P_i \cdot x_i$) a componenților din amestecul de la oxidare la temperatura medie de 135°C.

Tabelul 10.4. **Presiunile parțiale ale componenților în amestecul din oxidator la 135° C**

Nr. crt.	Componenți	Cantitate [kg]		kg/kmol	kmol	Fr. molară x_i	Presiune vapori P_i	Produsul $P_i \cdot x_i$
1	Acizi inferiori (acetic)		2,89	60	0,048	0,021	1,30	0,027
2	*p*-Xilen	(125,05—68,09)	56,96	106	0,537	0,227	0,94	0,215
3	Ester metil-benzoic	(13,34+3,54)	16,88	136	0,124	0,053	0,14	0,008
4	Acid benzoic		1,38	122	0,011	0,005	0,00	0,000
5	Ester *p*-toluic	(72,00+10,30)	82,30	150	0,548	0,230	0,09	0,021
6	Acid *p*-toluic		49,96	136	0,367	0,155	0,00	0,000
7	Ester tere-ftal-aldehidic		3,66	164	0,022	0,009	·	·
8	Acid tere-ftadehidic		3,47	150	0,023	0,010	.	.
9	Monometil-tereftalat		77,75	180	0,432	0,182	.	.
10	Acizi ftalici		28,50	166	0,172	0,072	.	.
11	Esteri ftalici		16,66	194	0,086	0,036	.	.
		Total :			2,370	1,000		0,271

Se antrenează cu aerul rezidual din oxidator

		kg
1 — Acizi inferiori (acid acetic)		
	$10,79 \cdot 0,027 \cdot 60/(6,3 - 0,271)$	= 2,90
— *p*-Xilen	$10,79 \cdot 0,215 \cdot 106/(5,3 - 0,271)$	= 40,90
— Ester metilbenzoic	$10,79 \cdot 0,008 \cdot 136/(6,3 - 0,27)$	= 1,94
— Ester *p*-toluic	$10,79 \cdot 0,021 \cdot 150/_5+,3 - 0,271)$	= 5,82

Se pierde cu aerul rezidual în atmosferă la ~ 30°C

— Acizi inferiori (acid acetic)	$10,79 \cdot 0,004 \cdot 60/(5 - 0,009)$	= 0,47
— *p*-Xilen	$10,79 \cdot 0,005 \cdot 106/(5 - 0,009)$	= 1,22

Se verifică astfel pierderile de *p*-xilen estimate la pct. A/a și cantitatea de acizi antrenată cu gazele. Restul de produse condensează și se recirculă la oxidare cu fluxul de *p*-xilen.

În tabelul 10.5 se determină presiunile parțiale ale componenților ($P_i x_i$ în oxidatul ce se stripează cu abur la 160°C.

Admițînd cantitatea de abur de stripare egală cu 13,12 kg (0,73 kmol) cantitățile de produse antrenate sînt :

		kg
— *p*-Xilen	$0,73 \cdot 0,153 \cdot 106/(1,0 - 0,200)$	= 14,67
— Ester metilbenzoic	$0,73 \cdot 0,013 \cdot 136/(1,0 - 0,200)$	= 1,60
— Ester *p*-toluic	$0,73 \cdot 0,033 \cdot 150/(1,0 - 0,200)$	= 4,48

Și aceste cantități condensează și se recirculă la oxidarea în fluxul de *p*-xilen.

Cantitatea de *p*-xilen condensată ce reintră la oxidare

	kg
—din fluxul de gaze 40,90—1,22	=39,68
—din oxidatul ce se stripează	=14,67
Total	54,35

Scanned with OKEN Scanner

Intră cu fluxul de ester *p*-toluic 16,07 − 14,67 − 0,25	= 1,15
Cantitatea de *p*-xilen proaspăt	= 69,50
Total *p*-xilen la intrare în oxidator	125,00

Se verifică astfel cantitatea determinată la pct. A/a

— Gaze reziduale ce ies din oxidatoare (*f*):

$306,70\ (N_2 + O_2) + 40,90\ (p\text{-X}) + 23,86\ (H_2O) + (9,87 + 3,62)\ (PU) +$
$+ 1,94\ (EMB) + 5,82\ (EpT) = 392,71$ kg

— Fluxul de la vîrful coloanei de stripare (*b*)

$14,67\ (p\text{-X}) + 1,60\ (EMB) + 4,48\ (EpT) + 13,12\ (Abur) = 33,87$ kg

— Fluxul de *p*-xilen recirculat (*d*)

$(40,90 + 14,67 - 1,22)\ (p\text{-X}) + (1,94 + 1,60)\ (EMB) + (5,82 + 4,48)\ (EpT) =$
$= 68,19$ kg

Tabelul 10.5. **Presiunile parțiale ale componenților oxidatului ce se stripează cu abur la 160°C**

Nr. crt.	Componenți	Cantitate [kg]	M [kg/kmol]	kmol	Fr. molară x_i	Presiune vapori, P_i	Produsul $P_i \cdot x_i$
1	*p*-Xilen	(56,96 − 40,89) 16,07	106	0,152	0,082	1,86	0,153
2	Ester metil-benzoic	(16,88 − 1,94) 14,94	136	0,110	0,059	0,22	0,013
3	Acid benzoic	1,38	122	0,011	0,006	0,00	0,000
4	Ester *p*-toluic	(82,30 − 5,82) 76,48	150	0,510	0,261	0,13	0,033
5	Acid *p*-toluic	49,96	136	0,367	0,197	0,00	0,000
6	Acid tereftalaldehidic	3,47	150	0,023	0,012	.	.
7	Monometil-tereftalat	77,75	180	0,432	0,233	.	.
8	Acizi ftalici	28,50	166	0,171	0,092	.	.
9	Ester iftalici	16,66	194	0,086	0,046	.	.
	Total:			1,862	1,000		0,200

B. ESTERIFICARE

a) Metanol

Se consumă în reacțiile de esterificare a:

		kg
— acidului *p*-toluic	59,96 · 32/136	= 11,76
— acidului tereftalic	27,76 · 2 · 32/166	= 10,71
— acidului benzoic	1,38 · 32/166	= 0,37
— monometiltereftalatului	67,14 · 32/180	= 11,93
— acidului tereftalaldehidic	3,47 · 32/150	= 0,74
— acidului *iso*- și ortoftalic	0,74 · 2 · 32/166	= 0,29
	Total	35,80

Se folosește un raport metanol/oxidat de 0,56/1, cantitatea de metanol fiind:

$$277,61 \cdot 0,566 = 130,0 \text{ kg}$$

Cantitatea de metanol în exces: $130,0 - 35,8 = 94,20$ kg

La temperatura de 240°C și presiunea de 26 ata se dizolvă în esterul brut o cantitate de metanol de 8,8 kg/100 kg ester. Estimînd o cantitate de ester brut de 240 kg (ce urmează a se verifica), cantitatea de metanol dizolvată reprezintă: $240 \cdot 0,88 = 21,2$ kg.

Cantitatea de metanol ce iese din esterificator: $94,20 - 21,20 = 73,0$ kg $\sim 2,29$ kmol

Pentru a determina cantitățile de produse antrenate cu metanolul, în tabelul 10.6, se prezintă calculul presiunii parțiale a constituienților din esterul brut la temperatura de 240°C.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10.6. **Presiuni parțiale ale constituenților esterului brut la temperatura de 240°C**

Nr. crt.	Component	Cantitate [kg]	M [kg/kmol]	kmol	Fr. molară x_i	Presiune vapori P_i	Produsul $P_i \cdot x_i$
1	*p*-Xilen	1,39	106	0,013	0,008	8,1	0,065
2	Ester metilbenzoic	14,88	136	0,109	0,065	4,0	0,260
3	Ester *p*-toluic	123,46	150	0,823	0,496	1,8	0,893
4	Ester tereftalaldehidic	3,79	164	0,023	0,014	0,7	0,010
5	Monometiltereftalat	10,61	180	0,059	0,036	0,6	0,022
6	Dimetiltereftalat	118,80	194	0,612	0,369	0,36	0,133
7	Dimetilisoftalat	2,43	194	0,012	0,008	0,34	0,003
8	Dimetilortoftalat	1,12	194	0,006	0,004	0,33	0,002
	Total :			1,657	1,000		1,388

Se antrenează cu vapori de metanol

		kg
— *p*-Xilen	$2,29 \cdot 0,065 \cdot 106/(26 - 1,388)$ =	0,64
— Ester metilbenzoic	$2,29 \cdot 0,260 \cdot 136/(26 - 1,388)$ =	3,28
— Ester *p*-toluic	$2,29 \cdot 0,893 \cdot 150/(26 - 1,388)$ =	12,48
— Ester tereftalaldehidic	$2,29 \cdot 0,010 \cdot 164/(26 - 1,388($ =	0,16
— Monometiltereftalat	$2,29 \cdot 0,022 \cdot 180/(26 - 1,388)$ =	0,37
— Dimetiltereftalat	$2,29 \cdot 0,133 \cdot 194/(26 - 1,388)$ =	2,45
— Dimetilisoftalat	$2,29 \cdot 0,003 \cdot 194/(26 - 1,388)$ =	0,06
— Dimetilortoftalat	$2,29 \cdot 0,002 \cdot 194/(26 - 1,388)$ =	0,03

Vaporii de metanol cu substanțele antrenate se destind la presiunea de 1,3 ata și intră în coloana de separare esteri de metanol.

Esterul brut lichid cu temperatura de 250°C și presiunea de 26 ata este destins adiabatic la presiunea de 1,5 ata. Se face ipoteza că prin destindere amestecul se răcește la 192°C. În tabelul 10.7. se determină echilibrul de faze la această temperatură.

În coloana de distilare esteri se admite că pleacă pe vîrf cu metanolul o cantitate de ester *p*-toluic egală cu ~ 12,8% din cantitatea intrată în coloană, respectiv $16,01 \cdot 0,129 = 2,05$ kg. Odată cu acesta pleacă și ester metilbenzoic corespunzător presiunii de vapori la 72°C, respectiv $2,8 \cdot 0,128 \cdot 3,75 = 1,36$ kg.

Se introduce metanol ca reflux în coloană ~ 0,4 kg/kg produs de vîrf respectiv: $94,20 \cdot 0,37 = 35,0$ kg

Cantitatea de metanol obținută la rectificare (s), admițind concentrația metanolului ~ ~ 99% este:

$$(92,67 + 35,00) / 0,99 = 129,0 \text{ kg}$$

b) Ester *p*-toluic

		kg
— Intră cu fluxul de oxidat		72,00
— Se formează din acid *p*-toluic	$49,96 \cdot 150/136$ =	55,10
	Total	127,10
— Se întoarce la oxidare	$16,01 + 12,48 - 2,05$ =	26,44
Iese cu fluxul de esteri bază		2,05
Pleacă cu fluxul de ester brut		98,61

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10.7. **Echilibrul de faze pentru esterul brut la temperatura de 192°C şi 1,5 ata**

Se presupune $L/V = b = 1,84$

Nr. crt.	Component	Cantitate [kg]		F_i [kmol]	Presiune vapori, P_i	Lichid $L_i = \frac{F_i}{P_i/\pi b+1}$ [kmol]	Lichid [kg]	Vapori [kg]
1	Metanol		= 21,20	0,662	35,3	0,048	1,54	19,66
2	*p*-Xilen	1,39—0,64	= 0,75	0,007	3,1	0,003	0,35	0,40
3	Ester metil-benzoic	14,88—3,28	= 11,60	0,085	1,32	0,058	7,85	3,75
4	Ester *p*-toluic	123,46—12,48	=110,98	0,740	0,47	0,633	94,97	16,01
5	Ester tereftalal-dehidic	3,79—0,16	= 3,63	0,022	0,154	0,021	3,44	0,19
6	Monometiltereftalat	10,61—0,37	= 10,24	0,057	0,136	0,054	9,76	0,48
7	Dimetiltereftalat	118,80—2,45	=116,35	0,600	0,074	0,584	113,30	3,05
8	Dimetilisoftalat	2,43—0,06	= 2,37	0,012	0,070	0,012	2,33	0,04
9	Dimetilortoftalat	1,12—0,03	= 1,09	0,006	0,068	0,005	1,05	0,04
	Total :		278,21	2,191		1,418	234,59	43,62

$b = L/V = 1,418/(2,191-1,418) = 1,834$ Eroarea este mică ; deci calculul echilibrului de faze este corect.

		kg
c) Ester metilbenzoic		
— Intră cu fluxul de oxidat		13,34
— Se formează din acid benzoic	1,38. 136/122	= 1,53
	Total	14,87
— Se întoarce la oxidare cu flux (*n*)	3,75 + 3,28 — 1,36	= 5,67
— Iese cu fluxul de ester bază		1,36
Pleacă cu fluxul de ester brut		7,84
d) Ester metiltereftalaldehidic		
— Se formează din acid tereftalaldehidic	3,47. 164/150	= 3,79
— Se recirculă de la stoarcerea rezidiului de esteri		0,78
Pleacă cu fluxul de ester brut		4,57
e) Monometiltereftalat		
— Intră cu fluxul de oxidat		77,75
— Se esterifică la DMT (~ 86,3% la echilibru)		67,14
— Se formează din acid tereftalic 9,79. 180/166		10,61
f) Dimetiltereftalat		
— Intră cu fluxul de oxidat		13,98
— Se formează din :		
acid tereftalic	17,97. 194/166	= 21,01
monometiltereftalat	77,75. 194/180	= 83,79
	Total	118,78
— Se întoarce la oxidare cu flux (*n*) 3,05 + 2,45		(—) 5,50
— Vine de la distilare DMT brut (de verificat)		(+) 4,64
Pleacă cu fluxul de ester brut		117,92

Scanned with OKEN Scanner

g) Dimetilisoftalat

		kg
— Intră cu fluxul de oxidat		1,71
— Se formează din acid isoftalic 0,61. 194/166		= 0,72
	Total	2,53
— Se întoarce la oxidare cu flux (*n*) 0,04 + 0,06		(—) 0,10
— Vine de la distilare DMT brut (de verificat)		(+) 2,00
Pleacă cu fluxul de ester brut		4,33

h) Dimetilortoftalat

— Intră cu fluxul de oxidat		0,94
— Se formează din acid ortoftalic	0,13. 194/166	= 0,16
	Total	1,10
— Se întoarce la oxidare cu flux (*n*) 1,04 + 0,03		(—) 0,07
— Vine de la distilare DMT brut (de verificat)		(+) 0,35
Pleacă cu fluxul de ester brut		1,38

i) Produse grele

— Intră cu fluxul de oxidat	13,19
— Vine de la distlare DMT brut (se va verifica)	0,84
Pleacă cu fluxul de ester brut	14,03

l) Apă

— Se formează la esterificare din :

acid *p*-toluic	49,96· 18/136	= 6,61
acid benzoic	1,38· 18/122	= 0,18
monometiltereftalat	67,14· 18/180	= 6,72
acid tereftalic	27,76· 2. 81/166	= 6,01
acid *iso*- și ortoftalic	0,74· 2. 18/166	= 0,14
acid tereftalaldehidic	3,47· 18/150	= 0,42
	Total	20,08

Se antrenează cu metanolul întreaga cantitate de apă.

Se introduce în baza coloanei la rectificarea metanolului ~ 0,04 kg/kg metanol, respectiv 94,20. 0,04 = 4 kg.

Considerînd că metanolul pur de la rectificare conține ~ 1% apă, cantitatea de apă ce se evacuează la canalizare reprezintă :

$$20,08 + 4,0 - 129 \cdot 0,01 = 22,75 \text{ kg}$$

m) Total

— Fluxul de ester recirculat la oxidare (*n*)

$$(0,04 + 0,64)\,(p\text{-X}) + 5,67\,(\text{EMB}) + 26,44\,(\text{E}p\text{T}) + (0,19 + 0,16)\,(\text{ETFA}) + (0,48 + 0,37)\,(\text{MMTF}) + 5,50\,(\text{DMT}) + 0,10\,(\text{DMI}) + 0,07\,(\text{DMO}) = 40,02 \text{ kg}$$

— Fluxul de ester de la baza coloanei de rectificare metanol (*r*)

$$2,05\,(\text{E}p\text{T}) + 1,36\,(\text{EMB}) = 3,41 \text{ kg}$$

— Fluxul de ester brut (*o*)

$$1,54\,(\text{Me}) + 0,35\,(p\text{-X}) + 7,85\,(\text{EMB}) + 98,61\,(\text{E}p\text{T}) + 4,57\,(\text{ETFA}) + 9,76\,(\text{MMTF}) + 117,92\,(\text{DMT}) + 4,33\,(\text{DMI}) + 1,38\,(\text{DMO}) + 14,03\,(\text{PG}) = 260,34 \text{ kg}$$

— Fluxul de vapori ce ieșe pe vîrful reactorului de esterificare (*m*)

$$73,0\,(\text{Me}) + 0,64\,(p\text{-X}) + 3,28\,(\text{EMB}) + 12,48\,(\text{E}p\text{T}) + 0,16(\text{ETFA}) + 0,37\,(\text{MMTF}) + 2,45\,(\text{DMT}) + 0,06\,(\text{DMI}) + 0,03(\text{DMO}) + 20,08\,(\text{Abur}) = 112,55 \text{ kg}$$

— Fluxul de vapori după destinderea lichidului (*l*) (vezi echilibrul de faze din tabelul 10.7.): 43,62 kg.

— Fluxul de vapori ce intră în coloana de separare esteri (*l*) + (*m*)

$$(7,30 + 19,66)\,(\text{Me}) + (0,40 + 0,64)\,(p\text{-X}) + 3,75 + (3,28)\,(\text{EMB}) + (16,01 + 12,48)\,(\text{E}\,p\text{T}) + (0,19 + 0,16)\,(\text{ETFA}) + (0,48 + 0,37)\,(\text{MMTF}) + (3,05 + 2,45\,(\text{DMT}) + (0,04 + 0,06)\,(\text{DMI}) + (0,04 + 0,03)\,(\text{DMO}) + 20,08\,(\text{Abur}) = 156,17 \text{ kg}.$$

Scanned with OKEN Scanner

C. DISTILARE ESTER BRUT

a) Metanol

— Intră cu fluxul de ester brut		1,54
— Se pierde la distilare		1,54

b) *p*-Xilen

— Intră cu fluxul de ester brut		0,35
— Se pierde la distilare		0,25
— Se recirculă cu fluxul de ester *p*-toluic		0,10

c) Ester *p*-toluic

— Intră cu fluxul de ester brut		98,61
— Intră ca reflux la coloana de rectificare (~ 0,9/1)		88,72
	Total	187,33
— Se pierde în rezidiu (~ 0,01%)		(—) 0,03
— Iese cu fluxul de DMT brut (~ 1%)		(—) 2,21
— Se recirculă la rezervorul de ester *p*-toluic		185,09
— Intră la oxidare	185,09 — 88,72 =	96,37

d) Ester metilbenzoic

— Intră cu fluxul de ester brut		7,84
— Intră cu refluxul la coloana de rectificare (est mat, se va verifica)		7,25
	Total	15,09
— Ajunge în rezidu ~ 0,1%		0,02
— Se pierde la distilare		0,27
— Se recirculă la rezervorul de ester *p*-tolu c		14,80
— Intră la oxidare	14,80 — 7,25 =	7,55

e) Ester metiltereftalaldehidic

— Intră cu fluxul de ester brut		4,57
— Intră cu refluxul la coloana de rectificare (estimat, se va verifica)		1,52
	Total	6,09
— Se recirculă la stoarcerea rezidiului		0,78
— Pleacă cu fluxul de DMT brut (~ 35%)		2,21
— Se recirculă la rezervorul de ester *p*-toluric		3,10
— Intră la oxidare	3,10 — 1,52 =	1,58

f) Monometiltereftalat

— Intră cu fluxul de ester brut		9,76
— Intră cu refluxul la coloana de rectificare (estimat, se va verifica)		3,55
	Total	13,31
— Pleacă cu fluxul de DMT brut (~ 45%)		6,05
— Se recirculă la rezervorul de ester *p*-toluic		7,26
— Intră la oxidare	7,26 — 3,55 =	3,71

g) Dimetiltereftalat

— Intră cu fluxul de ester brut		117,92
— Intră cu refluxul la coloana de rectificare (estimat, se va verifica)		1,17
	Total	119,09
— Se pierde în rezidiu (~ 0,2%)		0,19
— Se recirculă la rezervorul de ester *p*-toluic		0,02
— Iese ca DMT brut, diferența		118,88
— Intră la oxidare		0,02

Scanned with OKEN Scanner

h) Dimetilisoftalat$_4$

— Intră cu fluxul de ester brut		4,33
— Intră cu refluxul la coloana de rectificare (estimat, se va verifica)		0,08
	Total	4,41
— Se pierde în rezidiu (~ 2%)$_4$		0,10
— Se recirculă la rezervorul de ester *p*-toluic		0,08
— Pleacă cu DMT brut, diferența		4,23

i) Dimetilortoftalat

— Intră cu fluxul de ester brut		1,38
— Intră cu refluxul la coloana de rectificare (estimat, se va verifica)		0,08
	Total	1,46
— Se pierde în rezidiu (~ 2%)		0,03
— Se recirculă la rezervorul de ester *p*-toluic		0,08
— Pleacă cu DMT brut, diferența		1,35

l) Produse grele

— Intră cu fluxul de ester brut	14,03
— Rămîn în rezidiu	11,84
— Pleacă cu DMT brut, diferența	2,19

m) Total

— Fluxul de rezidiu

$$0{,}03\,(E_pT) + 0{,}02\,(EMB) + 0{,}19\,(DMT) + 0{,}10\,(DMI) + 0{,}03\,(DMO) + 11{,}84 = 12{,}21 \text{ kg}$$

— Fluxul de DMT brut (z)

$$2{,}21\,(E\ pT) + 2{,}21\,(ETFA) + 6{,}05\,(MMTE) + 118{,}88\,(DMT) + 4{,}23\,(DMI) + 1{,}35\,(DMO) + 2{,}19\,(PG) = 137{,}12 \text{ kg}$$

— Refluxul la coloana de rectificare ester brut (y)

$$88{,}72\,(E\ pT) + 7{,}25\,(EMB) + 2{,}21\,(ETFA) + 3{,}55\,(MMTF) + 1{,}17\,(DMT) + 0{,}08\,(DMI) + 0{,}08\,(DMO) = 102{,}37 \text{ kg.}$$

— Fluxul ce se recirculă la rezervorul de ester *p*-toluic (x)

$$0{,}10\,(p\text{-}X) + 14{,}08\,(EMB) + 185{,}09\,(E\ pT) + 3{,}10\,(ETFA) + 7{,}26\,(MMTF) + 0{,}02\,(DMT) + 0{,}08\,(DMI) + 0{,}08\,(DMO) = 210{,}53 \text{ kg.}$$

— Fluxul de la distlarea DMT (θ) (estimat, se va verifica)

$$4{,}64\,(DMT) + 2{,}0\,(DMI) + 0{,}35\,(DMO) + 0{,}85 = 7{,}84 \text{ kg}$$

Bilanț global esterificare + distilare ester.

	Intră:		Iese:
— Oxidat	277,61	— DMT brut	137,12
— Reflux ester *p*-toluic	102,37	— Reciclu esteri	40,02
— Rezidiu distilare DMT	7,84	— Flux ester *p*-toluic	210,53
— Metanol esterificare	130,00	— Rezidiu distilare	12,21
— Metanol reflux	35,00	— Apă de la rectific. metanol	22,75
— Abur la col. rectific.	4,00	— Metanol	129,00
Total	556,82	— Esteri bază	3,41
		— Pierderi Me, *p*-X, EMB	1,78
		Total	556,82

D. RECRISTALIZARE DMT

Cantitatea de metanol (filtrat 2) ce se introduce se consideră 2,75/1 față de DMT brut, respectiv: 137,12. 2,75 = 376,96 kg

La un raport filtrat 3/ filtrat 2 de 0,923/1, cantitatea de filtrat 3 este:

377,08. 0,923 = 348,04 kg

a) Ester *p*-toluic

	kg
— Intră cu fluxul de DMT brut	2,21
— Iese cu filtret 1 la recristalizare	2,21
— Se recirculă: cu filtrat 2(~0,3% din filtrat 2)	1,14
cu filtrat 3(~0,03% din filtrat 3)	0,11

Scanned with OKEN Scanner

		kg
b) Ester tereftalaldehidic	— Intră cu flux 1 de DMT brut	2,21
	— Iese cu filtrat 1	2,21
	— Se recirculă: cu filtrat 2 (~ 0,02% din filtrat 2)	0,08
	cu filtrat 3 (~ 0,01% din filtrat 3)	0,03
c) Monometiltereftalat	— Intră cu fluxul de DMT brut	6,05
	— Iese cu filtrat 1	6,05
d) Dimetiltereftalat		
Recristalizare 1	— Intră ca DMT brut	
	— Intră cu filtrat 2 (~ 3,3% din filtrat 2)	12,38
	Total	131,26
	— Cristalizează (~ 90%)	118,22
	— Iese cu filtrat 1, diferența	13,04
Spălare	— Intră cu cristale	118,22
	— Intră cu filtrat 3 (~ 2,5% din filtrat 3)	8,96
	Total	127,18
	— Iese cu filtrat 2	12,38
	— Iese cu cristalele, diferența	114, 80
Recristalizare 2	— Intră cu flux DMT	114, 80
	— Iese cu filtrat 3	8, 96
	— Iese DMT cristalizat, diferența	105,84
e) Dimetilisoftalat		
Recristalizare 1	— Intră cu fluxul DMT brut	4,23
	— Intră cu filtrat 2 (~ 1,3% din filtrat 2)	4,80
	Total	9,03
	— Iese cu cristalele de DMT (~ 76,5%)	6, 88
	— Iese cu filtrat 1, diferența	2,15
Spălare	— Intră cu cristalele de DMT	6,88
	— Intră cu filtrat 3 (0,8% din filtrat 3)	2,80
	Total	9,68
	— Iese cu filtrat 2	4,80
	— Iese cu cristalele de DMT, diferența	4,88
Recristalizare 2	— Intră cu flux de DMT	4,88
	— Iese cu filtrat 3	2,80
	— Iese cu DMT cristalizat, diferența	2,08
f) Dimetilortoftalat		
Recristalizare 1	— Intră cu flux DMT brut	1,35
	— Intră cu filtrat 2 (~ 0,15% din filtrat 2)	0,58
	Total	1,93
	— Iese cu cristalele de DMT (51,6%)	1,01
	— Iese cu filtrat 1, diferența	0,92
Spălare	— Intră cu cristalele de DMT	1,01
	— Intră cu filtrat 3 (~ 0,01% din filtrat 3)	0,03
	Total	1,04
	— Iese cu filtrat 2	0,58
	— Iese cu cristalele de DMT, diferența	0,46
Recristalizare 2	— Intră cu flux de DMT	0,46
	— Iese cu filtrat 3	0,03
	— Iese cu DMT cristalizat, diferența	0,44
g) Produse grele		
Recristalizare 1	— Intră cu flux DMT brut	2,19
	— Intră cu filtrat 2 (0,95% din filtrat 2)	3,62
	Total	5,81

Scanned with OKEN Scanner

		kg
	— Iese cu cristalele de DMT (~ 75%)	4,46
	— Iese cu filtrat 1, diferența	1,35
Spălare	— Intră cu cristalele de DMT	4,46
	— Intră cu filtrat 3 (0,07% din filtrat 3)	0,24
	Total	4,70
	— Iese cu filtrat 2	3,62
	— Iese cu cristalele de DMT, diferența	1,08
Recristalizare 2	— Intră cu flux DMT	1,08
	— Iese cu filtrat 3	0,24
	— Iese cu DMT cristalizat, diferența	0,84

h) Metanol

		kg
Recristalizare 1	— Intră cu filtratul 2 376,96 (100 — 0,3 — 0,02 — 1,3 — 0,15 — 0,95)	354,33
	— Se introduce pentru spălare	16,00
	Total	370,33
	— Iese cu cristalele de DMT (~ 5,4%)	19,89
	— Iese cu filtrat 1, diferența	350,44
Spălare	— Intră cu cristalele de DMT	19,89
	— Intră cu filtat 3 348,04 (100 — 0,03 — 0,01 — 2,50 — 0,80 — 0,01 — — 0,07)	335,82
	— Se introduce pentru spălare	35,89
	Total	371,71
	— Iese cu filtrat 2	354,33
	— Iese cu cristalele de DMT, diferența	17,38
Recristalizare 2	— Intră cu fluxul de DMT	17,38
	— Se introduce metanol pentru recristalizare (raport metanol/filtrat 2 ~ 0,79)	298,45
	— Se introduce metanol pentru spălare cristale	20,00
Total	— Iese cu filtrat 3 suma	335,83

i) Filtrat 2 (β)

354,33 (Me) + 1,14 (EpT) + 0,08 (ETFA) + 12,38 (DMT) + 4,80 (DMI) + + 0,58 (DMO) + 3,62 (PG) = 376,93 kg (față de 376,96)

— Filtrat 1 (δ)

350,44 (Me) + 2,21 (EpT) + 2,21 (ETFA) + 6,05 (MMTF) + 13,04 (DMT) + + 2,15 (DMI) + 0,92 (DMO) + 1,35 (PG) = 378,37 kg

— Filtrat 3 (Ω)

335,83 (Me) + 0,11 (ET) + 0,03 (ETFA) + 8,96 (DMT) + 2,80 (DMI) + + 0,03 (DMO) + 0,24 (PG) = 348,00 kg (față de 348,04)

Raport filtrat 3/Filtrat 1 = 348,00/378,37 = 0,92/1

— DMT cristalizat la distilare (π)

105,84 (DMT) + 2,08 (DMI) + 0,44 (DMO) + 0,84 (PG) = 109,2 kg

E. DISTILARE DMT

a) Dimetiltereftalat

	kg
— Intră produs recristalizat	105,84
— Rămîne în rezidiu (~ 4,4%)	4,64
— Iese cu gazele necondensabile (~ 1,2%)	1,20
DMT purificat, diferența	100,00

Scanned with OKEN Scanner

	kg
b) Dimetilisoftalat	
— Intră cu DMT recristalizat	2,08
— Rămîne în rezidiu (~ 96%)	2,00
— Iese cu gazele necondensabile, diferența	0,08
c) Dimetilortoftalat	
— Intră cu DMT recristalizat	0,44
— Rămîne în rezidiu (~ 82%)	0,36
— Iese cu gazele necondensate, diferența	0,08
d) Produse grele	
— Intră cu DMT recristalizat	0,84
— Rămîne în rezidiu	0,84
e) Total	
— Rezidiu de distilare (0)	

4,64 (DMT) + 2,00 (DMI) + 0,36 (DMO) + 0,84 (PG) = 7,84 kg

Nu este departe de ipoteza făcută la pct. C/l.

Se introduce pentru spălare gazele necondensabile o cantitate de ester *p*-toluic din rezervor, care se recirculă înapoi în rezervor.

F. DISTILARE FILTRAT 1

Se consideră că rămîne în produsul din bază metanol ~ 0,02% respectiv 350,44. · 0,02/100 = 0,06 kg. Produsul din baza (ε) conține :

0,06 (Me) + 2,21 (EpT) + 2,21 (ETFA) + 6,05 (MMTF) + 13,04 (DMT) + + 2,15 (DMI) + 0,92 (DMO) + 1,35 (PG) = 27,99 kg

Pentru a nu se acumula produse secundare (DMI, DMO, și PG) în rezidiu filtrat, o parte din acestea (~ 10%) este îndepărtat continuu în vederea unei prelucrări, iar restul se recirculă la oxidare în fluxul de ester *p*-toluic. Filtratul de la prelucrarea rezidiului se recirculă, de asemenea, la oxidare.

G. DISTILARE ESTER BENZOIC

Fluxul de esteri de la baza coloanei de rectificare metanol este supus unei distilări în vederea recuperării esterului *p*-toluic conținut. Distilatul constă din 92% ester metilbenzoic, iar produsul din bază, ce mai conține 1,36 · 0,08 = 0,11 EMB se recirculă la oxidare (*v*).

Pentru verificarea calculului se determină compoziția fluxului de ester *p*-toluic necirculat

Verificare

Fluxuri	(*n*)	(*t*)—(*u*)	(*y*)—(*w*)	(α)	(β)	Total	% gr	Prezumat
— *p*-Xilen	1,04	0,10	—	—	—	1,14	0,64	1,14
— Metanol	—	—	—	—	0,06	0,06	0,03	—
— Ester metilbenzoic	5,67	7,55	—	—	0,11	13,33	7,51	13,71
— Ester *p*-toluic	26,44	96,37	—	1,99	2,05	126,85	71,51	126,69
— Ester tereftalaldehidic	0,35	0,89	—	1,99	—	3,23	1,82	3,66
— Monometiltereftalat	0,85	3,71	—	5,45	—	10,01	5,64	10,61
— Dimetiltereftalat	5,50	0,02	1,20	11,74	—	18,46	10,41	18,40
— Dimetilisoftalat	1,10	—	0,08	1,94	—	2,12	2,03	1,20
— Dimetilortoftalat	0,07	—	0,08	0,83	—	0,98	0,55	0,99
— Produse grele	—	—	—	1,22	—	1,22	0,69	1,34
Total	40,02	108,64	1,36	25,16	2,22	177,40	100,00	178,57

Se observă o concordanță bună față de valorile prezumate astfel încît calculul nu se reia. În caz contrar calculul bilanțului trebuie reluat cu alte cantități și compoziții ale fluxului de ester *p*-toluic.

Bilanț metanol:

		kg
Se obține la:	— distilare filtrat 1	350,45
	— rectificare metanol	127,66
	Total	478,11
Se consumă la:	— esterificare	130,00
	— reflux coloană separare ester	35,00
	— recristalizare 1	51,89
	— recristalizare 2	298,45
	— spălare cristale	20,00
	Total	535,34
Metanol din afară:	535,34 — 478,11	57,23

II. Bilanț termic

A. REACTOR DE OXIDARE

Reactorul este de tip izoterm, căldura reacțiilor ce au loc fiind preluată de apă-, cu generare de abur de joasă presiune (1,3 ata).

Pentru simplificare se consideră cele 3 reactoare înseriate ca un singur reactor.

Căldura intrată: kcal

— cu fluxul de *p*-xilen proaspăt și recirculat la 40°C
(69,5 + 68,19)· 0,40· 40 = 2 203

— cu fluxul de ester *p*-toluic la 120°C
178,57· 0,427· 120 = 9 025

— cu aerul de oxidare la 45°
372,8· 0,21· 45 = 3 523

— căldura de reacție
(69,5 — 1,21 — 0,25)/106· 160 400 = 102 960

unde: 160 400 — căldura de reacție pe kmol *p*-xilen reacționat

Total = 117 719

Căldură ieșită:

— cu fluxul de oxidat la 150°C
(277,61 + 33,87). 0,35· 150 = 16 350

— cu aerul rezidual la 140°C
392,71· 0,21· 140 = 11 545

Total = 27 895

Căldură ce trebuie preluată: 117 711 — 27 895 = 89 816

Se consideră că în primul reactor se preia 39,3% din căldura totală, în al 2-lea — 33%, iar în al 3-lea — 27,7%.

Reactorul 1

Cantitatea de căldură preluată: 89 816· 0,393 = 35 297

Admițînd că se generează abur de 2,1 ata corespunzător temperaturii de 121°C, cantitatea de abur generată:

35 297 / 525 = 67,2 kg

Reactorul 2

Cantitatea de căldură preluată: 89 816· 9,33 = 29 639

Admițînd că se gnerează abur de 3,3 ata corespunzător temperaturii de 136°C, cantitatea de abur generată

29 639 / 515 = 57,5 kg

Reactorul 3

Cantitatea de căldură preluată: 89 816. 0,277 = 24 879

Admiţînd că se generează abur de 4,4 ata corespunzător temperaturii de 146°C cantitatea de abur generată

$$24\,879/505 = 49{,}3 \text{ kg}$$

Cantitatea totală de abur de 1,3 ata (redus la această presiune pentru a fi uşor supraîncălzit) este:

$$67{,}2 + 57{,}5 + 49{,}3 = 174{,}0 \text{ kg}$$

B. DESTINDERE ADIABATICĂ A ESTERULUI BRUT

Se verifică prin bilanţ termic temperatura esterului brut după destindere adiabatică de la 26 ata şi 250°C la 1,5 ata. Temperatura presupusă de 192°C se verifică prin bilanţ termic înainte şi după destindere, prezentat în tabelul 10.8. În caz contrar, calculul bilanţului material al acestei faze se reia cu altă temperatură.

Tabelul 10.8. **Calculul bilanţului termic la destinderea esterului brut**

Nr. crt.	Component	Înainte de destindere		După destindere (192°C)				
		Lichid		Lichid		Vapori		Total
		[kg]	[kcal]	[kg]	[kcal]	[kg]	[kcal]	[kcal]
1	Metanol	21,20	3593	1,54	199	19,66	6733	6932
2	*p*-Xilen	0,75	94	0,35	35	0,40	67	102
3	Ester metil-benzoic	11,60	1450	7,85	786	3,75	753	1539
4	Ester *p*-toluic	110,98	12900	94,97	8829	16,01	2986	11815
5	Ester tereftalal-dehidic	3,33	454	3,44	344	0,19	34	378
6	Monometiltereftalat	10,24	1280	9,76	1040	0,48	87	1127
7	Dimetiltereftalat	116,35	11575	113,30	9065	3,05	469	9534
8	Dimetilisoftalat	2,37	296	2,33	231	0,04	9	240
9	Dimetiliortoftalat	1,09	136	1,05	105	0,04	6	111
	Total:	278,21	31778	234,59	20634	43,62	11144	31778

10.2.6. Proprietăţi fizice. Toxicitate

Acidul tereftalic se prezintă sub formă de cristale aciculare incolore sau ca un solid amorf. Este cel mai insolubil în apă dintre toţi acizii benzencarboxilici. Se dizolvă în acid sulfuric concentrat (fierbinte), piridină dimetilsulfoxid şi dimetilformamidă.

Dimetiltereftalatul este un material alb cristalin cu punct de topire scăzut şi avînd o solubilitate într-un număr de solvenţi organici considerabil mai mare faţă de acidul tereftalic.

Scanned with OKEN Scanner

Principalele caracteristici fizice ale acidului ftalic și dimetiltereftalatului sînt arătate mai jos :

	Acid tereftalic	Dimetil-tereftalat
Lichid :		
— Temperatură de congelare [°C]		140,5
— Temperatura de fierbere [°C]		288,0
— Căldură de topire [cal/g]		38,0
— Căldură de vaporizare [cal/g]		70,5
— Căldură specifică [cal/g, °C]		0,464
Solid :		
— Temperatură de sublimare [°C]	405	—
— Căldură de sublimare [kcal/mol]	23,5	—
— Căldură specifică [cal/g, °C]	0,2873	0,326
— Densitate [g/ml]	1,510	—
— Căldruă de combustie [kcal/mol]	770,9	1113,2

Presiunile de vapori ale acidului tereftalic și dimetiltereftalatului sînt :

Acid tereftalic :	[°C] :	120	130		140	150
	[mmHg] :	0,5	1,0	2,0	2,7	
Dimetiltereftalat :	[°C]	141	210	232	260	288
	[mmHg] :	10	100	200	400	760

Alte proprietăți ale DMT necesare pentru calcule inginerești

— Căldura specifică	[°C] :	150	200	250
a vaporilor :	(cal/g,°C] :	0,308	0,333	0,358
— Viscozitate	[°C] :	150	200	250
lichid :	[cP] :	0,965	0,595	0,405
— Viscozitate	[°C] :	150	200	250
vapori :	[cP] :	0,0086	0,0096	0,0107
— Densitate	[°C] :	150	200 -	300
lichid :	[g/ml] :	1,068	1,022	0,976

Solubilitățile acidului tereftalic și DMT în cîțiva solvenți sînt date mai jos în funcție de temperatură.

Acid tereftalic în *p*-xilen și metanol (g/100 g solvent)

Temperatură [°C]	In *p*-Xilen	In metanol
35	2	28
55	4	37
80	11	49,5
90	15	55,5
110	30	69,5

Dimetiltereftalat în metanol

Temp. [°C] :	30	40	50	60	70	80	90	100	110
[g/100 g] :	1,5	2,1	3,4	5,4	8,7	13,0	19,4	28,6	40,0

Scanned with OKEN Scanner

Acidul tereftalic și DMT sînt substanțe combustibile. Temperatura de autoaprindere este de 680°C pentru acid și 570°C pentru ester în stare solidă. DMT lichid are temperatura de inflamabilitate de 147°C. Vapori de DMT precum și praful de acid tereftalic și DMT formează cu aerul amestecuri explozive. Concentrația minimă explozivă este de 0,05 g/l pentru acid și 0,03 g/l pentru DMT.

Acidul tereftalic este un toxic slab. Este slab iritant pentru piele, dar nu se absoarbe prin piele. Trebuie evitată inhalarea de praf. Toxicitatea DMT este și mai slabă. Nu este iritant pentru piele. În experimentele cu animale are un efect iritant asupra mucoaselor ochilor și tractului respirator. Trebuie evitat contactul excesiv și prelungit [29].

10.2.7. Specificația produselor. Utilizări

Acidul tereftalic tehnic are o conc. de min. 98,5%, aciditate 670 mg KoH/g, min. și conținut de umiditate max. 0,5%. Pentru acidul tereftalic grad polimer se cere o puritate mult mai avansată. Conținutul în metale grele (Fe, Co, Mo, Cr, Ni, Ti, Al, etc.) nu trebuie să depășească 10 ppm. Determinarea se face cu raze X sau spectroscopic. Conținutul de, 4-carboxibenzaldehidă, determinat polarografic, trebuie să fie sub 25 ppm, iar cenușa să reprezinte max. 15 ppm.

Pentru dimetiltereftalatul utilizat pentru fibre specificația tipică este:

— Puritate [%]	min 99,9
— Punct de congelare [°C]	140,63—140,64
— Aciditate mg KOH/g	max. 0,03
— Culoarea topiturii după 24 ore la 170°C [Hz]	max. 10
— conținut de Fe [ppm]	max. 1
— Cenușe [ppm]	max. 10
— Cifră de sponificare	77,8

Aciditatea se determină prin titrare neapoasă.

Dimetiltereftalatul se transportă în S.U.A. sub formă de brichete iar în restul lumii sub formă de solzi. Exista tendința în Europa de a se transporta în stare topită în autocisterne.

Cea mai mare parte din acidul tereftalic sau DMT produs se folosește pentru fabricarea polietilentereftalatului utilizat în special pentru fibre. Filmele de polimer se folosesc pentru izolații electrice, înveliri și aplicații fotografice. Cantități mici de acid tereftalic și DMT se utilizează ca intermediari pentru ierbicide, adezivi, cerneluri de tipar, vopsele. Acidul tereftalic se mai utilizează la prepararea alimentelor pentru animale, întrucît prezența sa în organism duce la creșterea nivelului de antibiotice în serul de sînge și în ficat [29].

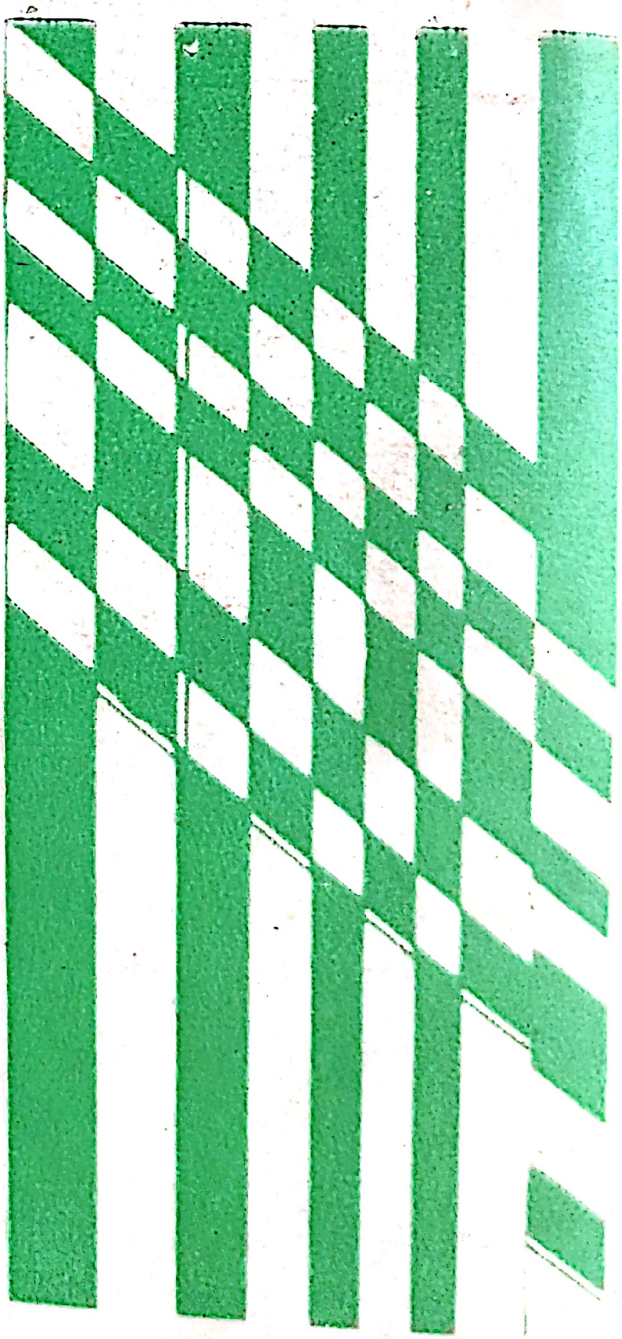
Scanned with OKEN Scanner

00017704

BIBLIOGRAFIE

1. Fumasoni, S., — In : La Chimica e l'Industria, vol. II, 1959, p. 1005.
2. Burrows, L. A., Cananamugh, R. M. — Brevet S.U.A. nr. 2 636 899 (1953), Du Pont.
3. Boffa, P. ş.a. — Brevet Franţa nr. 129 913 (1962), Montecatini.
4. Toland, W. — In : J. Am. Chem. Soc., 82, 1960, p. 1960.
5. Brill, W. F. — Ind. Eng. Chem., 52, oct. 1960, p. 837—840.
6. Saffer, A., Barker, R. S. — Brevet S.U.A. nr. 3 089 906 (1963), Mid Centuri.
7. Baldwin, R. H., ş.a. — Brevet S.U.A. nr. 3 092 658 (1963), Standard Oil.
8. Thomson, N. Neely, S. D. — Brevet Canada, nr. 706 916 (1965), Eastman Kodak
9. Brill, W. F., Ferry, L., Baker, I. T. — "High Polymers", Wiley-Interscience New-York, 1972, p. 506.
10. * * * — Brevet R.F.G., nr. 968 603 (1955), Vereinigte Glantzstoffabriken.
11. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1979, p. 246.
12. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1985, p. 171.
13. * * * — DAS nr. 2 243 240 (1972), Hülls.
14. * * * — Brevet Anglia nr. 735 300 (1952).
15. Schenk, W., Schiller, G. — Brevet S.U.A. nr. 2 905 709 (1959), Henkel.
16. Schirp, H. — Brevet S.U.A. nr. 2 866 815 (1958), Henkel.
17. Grossinsky, P., ş.a. — Brevet S.U.A. nr. 3 006 953 (1961), Bergwerksverband.
18. Lewis, P. F. — In : Chem. Econ. Handbook, Stanford Research Institute, California, 1966.
18. * * * — In : Chem. Eng. Progr., aug. 1977, p. 75.
20. * * * — In : Hydr. Proc., 11, 1977, p. 230.
21. * * * — Brevet Anglia nr. 999 769 (1965), Standard Oil.
22. * * * — Brevet Anglia nr. 835 721 (1960), I.C.I.
23. * * * — In : Chemik, 8, 1978, p. 244—249.
24. * * * — In : Heat Engineering, inl—sept., 1979, p. 68.
25. * * * — In : Chem. Week, 5 apr. 1978, p. 26—27.
26. * * * — In : Informations Chimie, 178, ian. 1978, p. 191.
27. * * * — DOS nr. 1 568 421 (1967), Dynamit Nobel.
28. Browstein, A. — In : Chem. Tech., iul. 1971, p. 388.
29. Kamaldinova, Z. M., ş.a. — *Promislenaia toxicologia i klinica prof. zabolevanii"*, Gosizdat Med., Moscova, 1962.
30. Price, K. E., Zole, Z., Hare, J. H. — Poultry Sci., 38 (1), 1959, p. 233—235.

SERIA
INGINERIA
CHIMICĂ



ISBN 973-31-0441-8

Lei 1000

Scanned with OKEN Scanner